

**Über die Einwirkung
von Schwefeltrioxid auf verschiedene
Säuren des Phosphors**

Anton Rosopulo

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555209_0078

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON SCHWEFELTRIOXID
AUF VERSCHIEDENE SÄUREN DES PHOSPHORS

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Dipl. Chem. ANTON ROSOPULO
aus Istanbul/Türkei

München 1961

Berichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. M. Schmidt

Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg

Tag der Promotion:

22. Nov. 1961



Dem Andenken meines lieben Vaters

Meiner Mutter mit tiefster Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1959 bis Juli 1961 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Max SCHMIDT,

möchte ich für das meiner Arbeit gewidmete Interesse und für die mir jederzeit gewährte Hilfe aufrichtig danken.

Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie,

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG,

bin ich für seine großzügige finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. AUFGABENSTELLUNG	1
B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	2
I. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	2
1. Umsetzung ätherischer Orthophosphorsäure-Lösungen mit Frigen-Schwefeltrioxid-Lösungen	2
2. Salzbildung des Anlagerungsproduktes mit Tri- äthylamin und Ammoniak	3
3. Darstellung des Ammoniumsalzes des Anlagerungs- produktes mit dem Molverhältnis $H_3PO_4:SO_3 = 1:2..$	4
4. Darstellung des Ammoniumsalzes des Anlagerungs- produktes mit dem Molverhältnis $H_3PO_4:SO_3 = 1:1..$	4
II. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel	6
1. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit über- schüssigem Schwefeltrioxid	6
2. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefel- trioxid im Molverhältnis 1:5	6
3. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefel- trioxid im Molverhältnis 1:6,24	7
4. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefel- trioxid im Molverhältnis 1:16,8	7
5. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefel- trioxid im Molverhältnis 1:49	8
III. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel .	10
1. Umsetzung von überschüssiger orthophosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid	10
2. Umsetzung von überschüssigem Schwefeltrioxid mit orthophosphoriger Säure	10
IV. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	12
1. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwe- feldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhält- nis 1:6	12

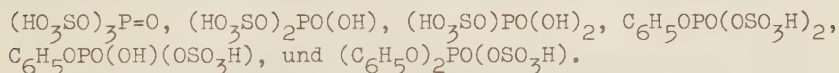
	Seite
2. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Mol-verhältnis 1:4	13
3. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Mol-verhältnis 1:3	14
4. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Mol-verhältnis 1:2	15
5. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Mol-verhältnis 1:5	16
6. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Mol-verhältnis 1:1	17
7. Umsetzung von phosphoriger Säure mit Phosphor-säure-Schwefeltrioxid-Addukt	18
 V. Untersuchung der sulfonierenden Wirkung der dargestell-ten Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte	 20
1. Die sulfonierende Wirkung gegenüber Benzol	20
2. Die sulfonierende Wirkung gegenüber Phenol (Substituent 1. Ordnung)	21
3. Die sulfonierende Wirkung gegenüber Benzoesäure (Substituent 2. Ordnung)	22
4. Die sulfonierende Wirkung gegenüber Thiophenol und Hexan (empfindliche und schwer sulfonierbare Sub-stanz)	22
5. Klassifizierung der Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte als Sulfonierungsmittel	23
 VI. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphor-säure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	 25
1. Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit über-schüssigem Schwefeltrioxid	25
 VII. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphor-säure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel.	 27
1. Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwe-feltrioxid im Molverhältnis 1:2	27
2. Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwe-feltrioxid im Molverhältnis 1:1	28
3. Verlauf der Reaktion	28

	Seite
VIII. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	30
1. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1	30
2. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:2	30
3. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:3	31
IX. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel.	32
1. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:3	32
2. Verlauf der Reaktion	32
X. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der Potentiometrie	34
1. Die Bestimmung von Orthophosphorsäure neben Schwefelsäure in wässriger Lösung	34
2. Die Bestimmung von Monophenylphosphorsäure neben Schwefelsäure in wässriger Lösung	35
3. Die Bestimmung von Diphenylphosphorsäure neben Schwefelsäure in wässriger Lösung	38
C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	39
Darstellung der Ausgangssubstanzen	39
I. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	40
II. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel	46
III. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel	51
IV. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	52
V. Untersuchung der sulfonierenden Wirkung der dargestellten Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte	58
VI. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	66
VII. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel ..	69
VIII. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung	73

IX. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel	75
X. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der Potentiometrie	77
D. ZUSAMMENFASSUNG	85
E. LITERATURVERZEICHNIS	87

A. AUFGABENSTELLUNG

Es war Zweck vorliegender Arbeit, die Existenzmöglichkeit gemischter Säureanhydride aus Schwefelsäure und Phosphorsäure, phosphoriger Säure, Monophenylphosphorsäure und Diphenylphosphorsäure nachzuprüfen. Dabei sollte Schwefeltrioxid als LEWIS-Säure an freie Elektronenpaare der Sauerstoffatome in der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Monophenylphosphorsäure bzw. Diphenylphosphorsäure angelagert und das Produkt durch Protonenwanderung als gemischte kondensierte Säure stabilisiert werden. Wenn möglich, sollten folgende Verbindungen isoliert werden:



Anschließend sollte die sulfonierende Wirkung der Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte untersucht werden.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

Schwefeltrioxid, das bekanntlich eine LEWIS-Säure darstellt, kann sich leicht an Stoffe mit freien Elektronenpaaren anlagern. Solche Additionsverbindungen des Schwefeltrioxids sind schon lange bekannt, z.B. $\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SO}_3 \cdot \text{Pyridin}$, $\text{SO}_3 \cdot \text{Dioxan}$ ¹⁾. Da auch Orthophosphorsäure an ihren Sauerstoffatomen freie Elektronenpaare besitzt, wurde die Möglichkeit der Bildung einer Additionsverbindung von Schwefeltrioxid mit Orthophosphorsäure untersucht.

1. Umsetzung ätherischer Orthophosphorsäure-Lösungen mit Frigen-Schwefeltrioxid-Lösungen.

Alle Versuche wurden bei -78°C und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Diese Maßnahmen erwiesen sich wegen der Reaktionsbereitschaft von Schwefeltrioxid gegenüber Äther und Wasser als notwendig.

Es zeigte sich (Versuch 1), daß Schwefeltrioxid tatsächlich mit Orthophosphorsäure-Ätherat reagiert. Dabei scheidet sich eine ölige, klare, farblose Substanz ab. Die obere, ebenfalls klare Lösungsmittel-Phase wurde abdekantiert und das verbleibende "Öl" an das Wasserstrahlpumpenvakuum angeschlossen. Das Reaktionsprodukt erwies sich als sehr gut wasserlöslich. In seiner wässrigen Lösung wurde sowohl Sulfat als auch Phosphat qualitativ nachgewiesen. Die ölige Substanz war jedoch nicht destillierbar; sie zersetzte sich vielmehr bei Temperaturen von $+60^\circ$ bis $+70^\circ\text{C}$; dabei destillierte Diäthylsulfat ab. Der dunkelbraune Rückstand enthielt neben Schwefeltrioxid die eingesetzte Menge Orthophosphorsäure (Versuch 2). Selbst wenn das Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur etwa eine Stunde aufbewahrt wird, tritt Zersetzung ein, weil Schwefeltrioxid mit Äther reagiert. Deshalb muß das Lösungsmittel bei möglichst tiefen Temperaturen abgezogen werden. Es ist jedoch bei tiefen Temperaturen sehr schwierig, eine

von Lösungsmittel freie oder eine äquivalente Menge Äther enthaltende Substanz darzustellen. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes, bei welcher der Gehalt an Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat²⁾, der Gehalt an Schwefeltrioxid als Bariumsulfat³⁾ bestimmt wurde, ergab folgende Werte (Versuch 3):

14,77 % SO₃ 5,62 % H₃PO₄ 79,61 % R₂O (als Rest)

Das entspricht folgender Zusammensetzung:

H₃PO₄ × 3,2 SO₃ × 18,7 (C₂H₅)₂O

Selbst bei längerer Behandlung am Ölpumpenvakuum konnte die Substanz nicht vom Lösungsmittel befreit werden (Versuch 4).

Man erhält die Analysenwerte:

16,30 % SO₃ 6,52 % H₃PO₄ 77,18 % R₂O (als Rest)

Das "Öl" hat also eine Zusammensetzung von

H₃PO₄ × 3,06 SO₃ × 15,66 % (C₂H₅)₂O

Unter den angegebenen Bedingungen ist es somit möglich, ein Addukt von 3 Mol Schwefeltrioxid an 1 Mol Orthophosphorsäure zu gewinnen, das als ätherunlösliches Ätherat ausfällt, aber im Vakuum nicht lösungsmittelfrei wird. Es wird sich bei der Verbindung wohl um das gemischte Anhydrid aus 3 Mol Schwefelsäure und 1 Mol Phosphorsäure handeln.

2. Salzbildung des Anlagerungsproduktes mit Triäthylamin und Ammoniak

Um eine weitgehende Entfernung des Lösungsmittels zu erreichen, wurde die Möglichkeit einer Salzbildung mit dem Anlagerungsprodukt untersucht. Als Basenkomponente wurde zuerst Triäthylamin benutzt (Versuch 5), das zu der ätherischen Suspension der Additionsverbindung gegeben wurde. Es stellte sich aber als nicht brauchbar heraus, da der zunächst gebildete flockige Niederschlag sich bei Zimmertemperatur in eine dickflüssige, ölige Substanz umwandelte.

Als nächstes wurde ein Lösungsmittel für das Anlagerungsprodukt gesucht, um die ätherische Suspension zu umgehen und auf diese Weise in homogener Lösung arbeiten zu können. Als solches hat sich trockenes Aceton als günstig erwiesen. Das Ammoniumsalz,

das aus der acetonischen Lösung des Anlagerungsproduktes gewonnen wurde (Versuch 6), war eine kristalline, farblose, sehr hygroskopische Substanz folgender Zusammensetzung:

11,49 % NH₃ 46,84 % SO₃ 18,91 % H₃PO₄ 22,76 % Lsm. (als Rest)

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

3,5 NH₃ . H₃PO₄ . 3,03 SO₃ . x Lsm.

Bei einem Versuch (Versuch 7), das Lösungsmittel zu entfernen, wurde bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur das an den Kristallen haftende Lösungsmittel von dem gebundenen Schwefeltrioxid sogar bis zu elementarem Kohlenstoff verbrannt. Dieser Versuch zeigt, daß das Ammoniumsalz der freien Säure nicht längere Zeit bei Zimmertemperatur zu halten ist. Eine weitgehende Entfernung des Lösungsmittels würde aber eine längere Behandlung im Vakuum zumindest bei Zimmertemperatur erfordern.

3. Darstellung des Ammoniumsalzes des Anlagerungsproduktes mit dem Molverhältnis H₃PO₄ : SO₃ = 1 : 2

In den bisher durchgeführten Versuchen wurde ein Molverhältnis H₃PO₄ : SO₃ = 1:3 eingesetzt: Als nächstes wurde versucht, ein Reaktionsprodukt zu erhalten, in dem die beiden Reaktionspartner im Molverhältnis H₃PO₄ : SO₃ = 1:2 vorliegen (Versuch 8). Es schied sich tatsächlich in ätherischer Lösung wieder eine ölige Substanz ab, die die Eigenschaften der vorher dargestellten Substanzen zeigte. Nach Lösen in Aceton und Fällen des Ammoniumsalzes ergab die quantitative Analyse der Substanz folgende Werte:

14,75 % NH₃ 42,90 % SO₃ 26,68 % H₃PO₄ 15,67 % Lsm. (als Rest)

Diese Werte führen zu folgender Zusammensetzung:

3,19 NH₃ . H₃PO₄ . 1,97 SO₃ . x Lsm.

4. Darstellung des Ammoniumsalzes des Anlagerungsproduktes mit dem Molverhältnis H₃PO₄ : SO₃ = 1 : 1

Um die Reihe der Versuche abzuschließen, wurde auch versucht, eine Substanz mit dem Molverhältnis H₃PO₄ : SO₃ = 1:1 darzustellen (Versuch 9). Nach der gleichen Arbeitsweise wie bisher

kann man auch hier ein Salz erhalten, dessen quantitative Analyse zu den Werten

14,66 % NH₃ 31,98 % SO₃ 38,41 % H₃PO₄ 14,95 % Lsm.(als Rest)

führt. Daraus läßt sich folgende Zusammensetzung errechnen:

$$\underline{2,2 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,02 \text{ SO}_3 \cdot x \text{ Lsm.}}$$

Zusammenfassend sind die erhaltenen Ergebnisse in folgender Tabelle dargestellt:

Versuch Nr.	Eingesetztes Molverhältnis	Zeit im Vakuum	% -NH ₃	% -H ₃ PO ₄	% -SO ₃	% -Lsm.	Gefundenes Molverhältnis
	NH ₃ :H ₃ PO ₄ :SO ₃						NH ₃ :H ₃ PO ₄ :SO ₃
6	2,97:1:3,00	2 St.	11,49	18,91	46,84	22,76	3,50:1:3,03
8	3,00:1:2,01	6 St.	14,75	26,68	42,90	15,67	3,19:1:1,97
9	2,18:1:1,01	6 St.	14,66	38,41	31,98	14,95	2,20:1:1,02

Tabelle 1

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, stimmen die eingesetzten Molverhältnisse H₃PO₄ : SO₃ mit den gefundenen recht gut überein. Ausserdem kann man aus der Tabelle erkennen, daß bei längerer Behandlung des Ammoniumsalzes im Vakuum der Gehalt an Lösungsmittel abnimmt. Man kann aber das Ammoniumsalz nicht unbegrenzt im Vakuum halten, da Zersetzungsgefahr besteht (Versuch 7).

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß man von den Anlagerungsprodukten der Orthophosphorsäure an Schwefeltrioxid Ammoniumsalze darstellen kann, die kristallin, farblos und sehr hygroskopisch sind. Das Molverhältnis H₃PO₄ : SO₃ kann 1:3, 1:2 oder 1:1 sein, ohne daß sich dabei die Eigenschaften der erhaltenen Substanz merklich ändern.

II. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Vorangestellt seien die Ergebnisse von P. BAUMGARTEN und C. BRANDENBURG ⁴⁾, die das Verhalten einer ganzen Reihe von Salzen sauerstoffhaltiger Mineralsäuren in wasser- und lösungsmittel-freiem Medium gegenüber flüssigem Schwefeltrioxid untersuchten. Sie fanden, daß im Falle der Kaliumsalze der Phosphorsäuren stets Phosphorpentoxid und Kaliumdipyrosulfat nach folgenden Gleichungen entstehen:



Nach Gleichung (2) soll also ein Mol tertiäres Kaliumorthophosphat mit 4,5 Mol Schwefeltrioxid reagieren. Dieses Molverhältnis soll später mit den Ergebnissen der eigenen Versuche verglichen werden.

1. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit überschüssigem Schwefeltrioxid

Kristalline Orthophosphorsäure reagiert mit flüssigem Schwefeltrioxid bei Zimmertemperatur und Luftfeuchtheitsausschluss unter Bildung einer durchsichtigen, klaren, hellbraunen, öligen Substanz, die an der Luft stark raucht. Die Reaktion ist exotherm (Versuch 10). Der Versuch, aus dieser öligen Substanz das Schwefeltrioxid quantitativ zurückzugewinnen, ist mißglückt. Ein Teil des Schwefeltrioxids wird von der Orthophosphorsäure so stark gebunden, daß es sich nicht mehr davon abtrennen läßt. In dem zurückbleibenden "Öl", das sich unter Zischen und Wärmeentwicklung in Wasser löst, kann man qualitativ Sulfat und Phosphat nachweisen.

2. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 5

In einem weiteren Versuch, bei dem der Verlauf der Reaktion quantitativ verfolgt werden sollte, wurden Orthophosphorsäure

und Schwefeltrioxid in einem Molverhältnis 1:5 eingesetzt (Versuch 11). Man erhielt wieder eine ölige Substanz, von der das überschüssige Schwefeltrioxid im Ölpumpenvakuum bei 40° bis 45°C abdestilliert wurde. Wenn das Gewicht der zurückbleibenden Substanz sich nicht mehr merklich veränderte, dann konnte die Behandlung im Vakuum abgebrochen werden. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte bei der quantitativen Analyse fast die gleiche Zusammensetzung, die sich schon aus der Gewichtszunahme der eingesetzten Phosphorsäure berechnen ließ:

$$\underline{41,30 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \underline{58,46 \% \text{ SO}_3} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,73 \text{ SO}_3}$$

3. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 6,24

Um die Abhängigkeit des gefundenen Molverhältnisses $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3$ von der Temperatur, bei der das erhaltene "Öl" im Vakuum behandelt wurde, zu untersuchen, wurde der Versuch 11 wiederholt (Versuch 12). Man beobachtete in diesem Falle, daß an der Oberfläche des gebildeten "Öls" kleine Tropfen des nicht umgesetzten Schwefeltrioxids schwimmen, die nach einiger Zeit eine teilweise Erstarrung der Substanz hervorrufen. Nachdem man unter Rückfluß gekocht hatte, um die Substanz erneut zu verflüssigen, wurde das Reaktionsprodukt 20 Stunden an das Ölpumpenvakuum bei ca. 75°C angeschlossen. Das gewonnene "Öl" wurde analysiert und folgende Resultate erzielt:

$$\underline{48,63 \% \text{ SO}_3} \quad \underline{48,59 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,23 \text{ SO}_3}$$

Die Zusammensetzung des "Öls" ist temperaturabhängig.

4. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 16,8

In einem weiteren Versuch konnte erneut die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von der Temperatur festgestellt werden (Versuch 13). Es bildete sich in exothermer Reaktion wieder die gleiche ölige Substanz, über der eine Schicht aus Schwefeltrioxid deutlich zu erkennen war. Nach einiger Zeit trat Erstarrung des Schwefeltrioxids ein. Es wurde unter Rück-

fluss gekocht, um die Substanz wieder zu verflüssigen und anschließend das überschüssige Schwefeltrioxid im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur abgezogen. Das zurückbleibende "Öl" wurde analysiert und dabei folgende Ergebnisse erzielt:

$$\underline{61,33 \% \text{ SO}_3} \quad \underline{38,68 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \text{bzw. } \underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,94 \text{ SO}_3}$$

Mit diesem Versuch konnte nochmals gezeigt werden, daß die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes abhängig von der Temperatur ist.

5. Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 49

Um die Abhängigkeit der Zusammensetzung der erhaltenen Substanz von den eingesetzten Molverhältnissen zu untersuchen, wurde der letzte Versuch nochmals wiederholt (Versuch 14). Die Bedingungen waren entsprechend Versuch 13. Die Zusammensetzung der öligen Substanz wurde aus der Gewichtszunahme der eingesetzten Orthophosphorsäure errechnet. Es konnte folgende Zusammensetzung festgestellt werden:

$$\underline{62 \% \text{ SO}_3} \quad \underline{38 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \text{bzw. } \underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,99 \text{ SO}_3}$$

Wie daraus zu ersehen ist, war keine Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung des "Öls" und den eingesetzten Molverhältnissen festzustellen.

Zusammenfassend kann man die Ergebnisse der letzten Versuche in folgender Tabelle zusammenstellen:

Versuch Nr.	Eingesetztes Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3$	Absaug- temper- atur	Gefundenes Molverhältnis	
			H_3PO_4 n.Gew.-Zunahme	SO_3 n. Analyse
11	1 : 5	40-45°C	1 : 1,75	1 : 1,73
12	1 : 6,24	ca. 75°C	1 : 1,22	1 : 1,23
13	1 : 16,8	ca. 20°C	1 : 1,94	1 : 1,94
14	1 : 49	ca. 20°C	1 : 1,99	--

Tabelle 2

Die kristalline Orthophosphorsäure reagiert mit flüssigem Schwefeltrioxid in exothermer Reaktion unter Bildung einer klaren,

durchsichtigen, hellbraunen, öligen Substanz. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist von der Temperatur, bei der das überschüssige Schwefeltrioxid im Vakuum abgezogen wird, abhängig, und zwar nimmt der Schwefeltrioxid-Gehalt mit steigender Temperatur ab. Dagegen besteht keinerlei Abhängigkeit zwischen den eingesetzten Molverhältnissen und der Zusammensetzung des Endproduktes. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes kann sowohl durch die Gewichtszunahme von Orthophosphorsäure als auch durch die quantitative Analyse ermittelt werden; beide Werte stimmen recht gut überein.

Wenn man einen Vergleich mit den Ergebnissen von P.BAUMGARTEN und C.BRANDENBURG ⁴⁾ anstellt, die ihre Versuche mit tertiärem Kaliumorthophosphat unter gleichen Bedingungen (Überschuß an Schwefeltrioxid, Rückflussskochen, Abziehen im Vakuum) durchgeführt haben, so läßt sich sagen, daß bei der Umsetzung mit Orthophosphorsäure eine andere Reaktion vorliegen muß. Die genannten Autoren haben ein Molverhältnis $K_3PO_4 : SO_3 = 1 : 4,5$ gefunden. Die Versuche 11 bis 14 aber haben gezeigt, daß ein Mol Orthophosphorsäure maximal zwei Mol Schwefeltrioxid anlagern kann. Diese Tatsache schließt eine Analogie zwischen Orthophosphorsäure und tertiärem Kaliumorthophosphat aus. Die Reaktion kann offensichtlich nicht analog Gleichung (2) formuliert werden, sondern gemäß folgender Gleichung:



wobei $n = 1$ bis 2 .

III. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

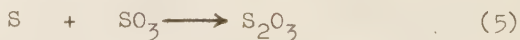
Da die orthophosphorige Säure genauso wie Orthophosphorsäure freie Elektronenpaare besitzt, kann die Reaktion mit Schwefeltrioxid auch in diesem Fall eventuell zur Bildung eines Anlagerungsproduktes führen.

1. Umsetzung von überschüssiger orthophosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid

Der erste Versuch, eine Additionsverbindung darzustellen, bei dem überschüssige phosphorige Säure auf Schwefeltrioxid mit Hilfe eines Trägergases (Stickstoff) destilliert wurde (Versuch 15) zeigte jedoch ein negatives Ergebnis. Die Umsetzung führte in exothermer Reaktion neben einer deutlichen Schwefelausscheidung zur Entwicklung von Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff. Das Schwefeltrioxid wirkte also unter diesen Bedingungen (Zimmertemperatur und Überschuß an orthophosphoriger Säure) auf phosphorige Säure oxydierend.

2. Umsetzung von überschüssigem Schwefeltrioxid mit orthophosphoriger Säure

Weiterhin sollte der Ablauf der Reaktion untersucht werden, bei der das Schwefeltrioxid im Überschuß vorlag und die phosphorige Säure in kleinen Mengen bei Zimmertemperatur zugegeben wurde (Versuch 16). Auch in diesem Falle wurde die phosphorige Säure durch Schwefeltrioxid oxydiert. Unter starker Rauchentwicklung und heftigem Aufsieden war eine Gelbfärbung zu beobachten, die augenblicklich in blau-grün umschlug. Der primär auftretenden Gelbfärbung nach zu urteilen, hat sich zunächst Schwefel gebildet, der mit überschüssigem Schwefeltrioxid nach



zu blaugrünen Dischwefeltrioxid weiterreagierte.

Auch wenn Schwefeltrioxid in fester Form zur Reaktion gebracht wurde, war keine Änderung an dem Reaktionsablauf zu beobachten.

Unter ähnlich lebhaften Begleiterscheinungen kam es wieder zur Bildung des blaugrünen Reaktionsproduktes (Dischwefeltrioxids).

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion unter schonenden Bedingungen (tiefere Temperatur) wiederholt. Bei Zugabe von orthophosphoriger Säure zu vorgelegtem Schwefeltrioxid unterhalb 0°C konnte keine Reaktion beobachtet werden; die beiden Reaktionspartner blieben unverändert. Anschließend wurde die Temperatur allmählich erhöht; bei 0°C setzte dann eine lebhafte Reaktion ein, die wieder neben Phosphorsäure zum mehrfach erhaltenen Dischwefeltrioxid führte. Das Schwefeltrioxid hatte die phosphorige Säure wieder quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert. Dies war aus der Tatsache zu ersehen, daß in bicarbonat-alkalischer Lösung sich kein Jodverbrauch zeigte.

Die Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel führte in jedem Versuch zu einer lebhaften Reaktion. Als Reaktionsprodukte sind Phosphorsäure, Schwefeldioxid, Dischwefeltrioxid, Schwefel und Schwefelwasserstoff zu nennen. Wenn die beiden Stoffe ohne Lösungsmittel zur Umsetzung gebracht werden, wirkt Schwefeltrioxid auf phosphorige Säure oxydierend.

IV. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

Die bisherigen Versuche, die ohne Lösungsmittel durchgeführt wurden, ergaben immer eine Oxydation von orthophosphoriger Säure. Um die Reaktion zu mildern und eventuell auch ein Schwefeltrioxid-Addukt dieser Säure zu erhalten, wurde in den nachfolgenden Versuchen das Schwefeltrioxid in verdünnter Lösung zur Umsetzung gebracht. Als Lösungsmittel für das Schwefeltrioxid ist Schwefeldioxid aus folgenden Gründen gut geeignet:

- a) Schwefeltrioxid ist in Schwefeldioxid gut löslich.
- b) Eine Lösung von Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid kann bis auf -40°C gekühlt werden, ohne daß dabei das gelöste Schwefeltrioxid fest wird. (Im Vergleich hierzu kann Frigen-Schwefeltrioxid-Lösung nur bis auf 0°C abgekühlt werden.)
- c) Das als Lösungsmittel eingesetzte Schwefeldioxid kann wegen seiner großen Flüchtigkeit (Sdp. -10°C) leicht von dem Reaktionsprodukt abgetrennt werden, was begünstigt wird, daß Schwefeldioxid kaum stabile Solvate bildet.

Mit einer Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Lösung kann man also die Umsetzung bei tiefen Temperaturen durchführen und dadurch die oxydierende Wirkung von Schwefeltrioxid eventuell vermeiden.

1. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhältnis

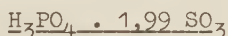
1 : 6

Orthophosphorige Säure reagierte bei -40°C nicht mit Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Lösung. Erst bei -10°C setzte eine Reaktion ein, wobei sich die zuerst am Boden des Gefäßes in fester Form vorliegende orthophosphorige Säure unter Gasentwicklung in eine ölige Substanz umwandelte. Diese wurde nach Abdestillieren des Schwefeldioxids zehn Stunden an das Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur angeschlossen, um die letzten Reste des Lösungsmittels sowie überschüssiges Schwefeltrioxid zu entfernen (Ver-

such 17). Das verbleibende gelbe, ölige, klare Reaktionsprodukt war sehr gut in Wasser löslich. Daß dieses Produkt weder phosphorige Säure noch Schwefeldioxid enthielt, war daraus zu ersehen, daß weder in saurer noch in bicarbonat-alkalischer Lösung Jod verbraucht wurde. Dagegen ließen sich Sulfat und Phosphat nachweisen. Die quantitative Bestimmung von Sulfat und Phosphat, die nach den üblichen gravimetrischen Methoden ^{2),3)} durchgeführt wurde, führte zu folgenden Ergebnissen:

$$\underline{57,78 \% \text{ SO}_3} \qquad \underline{35,54 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

Aus diesen Werten läßt sich folgende Zusammensetzung errechnen:



Die Analysen zeigten, daß in diesem Falle zwar das Schwefeltrioxid die orthophosphorige Säure ebenfalls quantitativ zu Phosphorsäure oxydierte, dabei selbst aber nur bis zum Schwefeldioxid reduziert wurde (keine Schwefelausscheidung, keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung).

Diesen Vorgang kann man folgendermaßen formulieren:



Die dabei entstehende Phosphorsäure lagert dann zwei Mol Schwefeltrioxid nach der Gleichung



an. Dies stimmt mit den vorher bei der Umsetzung von Phosphorsäure mit flüssigem Schwefeltrioxid erzielten Ergebnissen (siehe Seite 7 und 8 und Versuch 13 und 14) recht gut überein.

2. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:4

Um die Reproduzierbarkeit der Reaktion zwischen orthophosphoriger Säure und Schwefeltrioxid und die Abhängigkeit der Zusammensetzung der erhaltenen öligen Substanz von der Zeit, in der das überschüssige Schwefeltrioxid im Ölpumpenvakuum abgezogen wurde, zu prüfen, wurde der Versuch 17 wiederholt. (Versuch 18) Es bildete sich wieder eine ölige Substanz, die 23 Stunden an das Ölpumpenvakuum angeschlossen wurde. Die wässrige Lösung des zurückgebliebenen "Öls" zeigte weder im sauren noch im bicarbonat-

alkalischen Medium einen Jodverbrauch; aus diesem Grunde beschränkte sich die Analyse wiederum auf die Bestimmung von Phosphorsäure und Schwefeltrioxid, die nach der Methode der potentiometrischen Titration erfolgte (siehe Seite 34). Die Auswertung der potentiometrischen Titration der erhaltenen öligen Substanz ergab folgende Werte:

$$\underline{34,76 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \qquad \underline{52,54 \% \text{ SO}_3}$$

Zwei gravimetrische Vergleichsbestimmungen ergaben einen Durchschnittswert von

$$\underline{52,40 \% \text{ SO}_3}$$

und bestätigten damit die Richtigkeit des Ergebnisses und der angewandten Methode. Aus den angegebenen Werten läßt sich für das "Öl" folgende Zusammensetzung errechnen:

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,85 \text{ SO}_3}$$

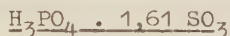
Auch dieses Ergebnis spricht dafür, daß die phosphorige Säure zunächst zu Phosphorsäure oxydiert wurde, die dann Schwefeltrioxid angelagert hat. Das Reaktionsprodukt (Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3 = 1 : 1,85$) läßt im Vergleich zu Versuch 18 auf keine genau definierbare Summenformel schließen. Dieses Ergebnis ist sicherlich auf die Zeit, während der die Substanz an das Vakuum angeschlossen war (23 Stunden) zurückzuführen. Das gebildete Additionsprodukt ist offensichtlich nicht vakuumbeständig, der Gehalt an Schwefeltrioxid sollte deshalb mit zunehmender Absaugdauer abnehmen.

3. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:3

Auch dieser Versuch bestätigte die Reproduzierbarkeit des Additionsproduktes (Versuch 19). Das gewonnene klare und ölige Reaktionsprodukt wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur im Ölpumpenvakuum behandelt und dann analysiert. Die Auswertung der potentiometrischen Titration brachte Ergebnisse, deren Richtigkeit durch eine gravimetrische Parallelbestimmung von Schwefeltrioxid bestätigt wurde:

$$\underline{53,53 \% \text{ SO}_3} \qquad \underline{40,70 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

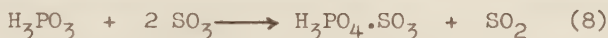
Die daraus errechnete Zusammensetzung ist:



Auch dieses Ergebnis spricht für das Entstehen eines Additionsproduktes aus Phosphorsäure und Schwefeltrioxid, welches sich aber im Vakuum langsam zersetzt.

4. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 2

Nach den bisherigen Ergebnissen sollten die beiden Reaktionspartner bei dem vorliegenden Molverhältnis von 1:2 nach folgender Gleichung reagieren:



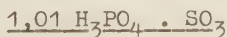
Ein Mol des eingesetzten Schwefeltrioxids soll demnach dazu dienen, die phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydieren, so daß sich nur ein Mol Schwefeltrioxid an Phosphorsäure anlagern kann. Daß diese Überlegungen auch weitgehend zutrafen, zeigte die Bestimmung der Zusammensetzung des in Versuch 20 erhaltenen Reaktionproduktes. Die Zeit, in der die entstehende ölige Substanz im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel und überschüssigen Schwefeltrioxid befreit wurde, betrug 20 Stunden. Die quantitative Bestimmung des hierbei gewonnenen "Öls" erfolgte mit zwei verschiedenen Einwaagen mit Hilfe der potentiometrischen Titration, deren Auswertung folgende Durchschnittswerte ergab:

$$\underline{\underline{42,02 \% \text{ SO}_3}} \quad \underline{\underline{52,00 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}}$$

Die gravimetrische Vergleichsbestimmung von Schwefeltrioxid lieferte analoge Werte, nämlich:

$$\underline{\underline{42,00 \% \text{ SO}_3}}$$

Die hieraus berechnete Zusammensetzung von



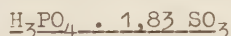
stimmt sehr gut mit der eingangs aufgestellten Überlegung überein.

5. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:5

Um die Abhängigkeit der Zusammensetzung der erhaltenen öligen Substanz von der Zeit, in der das überschüssige Schwefeltrioxid im Ölpumpenvakuum abgezogen wurde, im gleichen Ansatz zu untersuchen, wurde Versuch 20 nochmals wiederholt (Versuch 21). Die erste quantitative Analyse des Additionsproduktes, die nach 42-stündigem Absaugen bei Zimmertemperatur mit Hilfe der potentiometrischen Titration durchgeführt wurde, ergab folgende Werte:

$$\underline{38,23 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \underline{57,01 \% \text{ SO}_3}$$

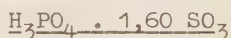
Diese entsprechen einer Zusammensetzung von



Das ölige Reaktionsprodukt wurde erneut an das Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur angeschlossen und nach 23 Stunden zum zweiten Mal analysiert. Die Auswertung der potentiometrischen Titration ergab Werte von

$$\underline{41,12 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \underline{53,94 \% \text{ SO}_3},$$

die einer Zusammensetzung von

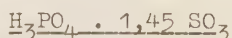


entsprechen.

Nachdem das Reaktionsprodukt insgesamt 81 Stunden an das Ölpumpenvakuum angeschlossen wurde, erfolgte die dritte Analyse. Die potentiometrische Titration wurde durch zwei parallel verlaufende gravimetrische Bestimmungen überprüft, die eine Bestätigung des Ergebnisses brachten. Gemäß einem %-Gehalt von

$$\underline{43,26 \% \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad \underline{51,06 \% \text{ SO}_3}$$

ergab sich folgende Zusammensetzung:



Die durchgeführten Versuche zeigen, daß Schwefeltrioxid zuerst die orthophosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert, die anschließend Schwefeltrioxid anlagert. Das entstandene Anlageungsprodukt hat ursprünglich ein Molverhältnis von $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3 = 1:2$. Die Bindung von Schwefeltrioxid aber an Phosphorsäure

ist nicht fest, so daß im Vakuum eine allmähliche Zersetzung eintritt.

6. Umsetzung von orthophosphoriger Säure mit in Schwefeldioxid gelöstem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1

Nach den bisherigen Ergebnissen verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:



Wenn die Reaktion quantitativ abläuft, darf nach der Umsetzung weder phosphorige Säure noch Schwefeltrioxid vorliegen. Daß diese Überlegungen nicht zutrafen, zeigte der Versuch 22, der wieder zu dem schon beschriebenen öligen Reaktionsprodukt führte, nur daß diesmal die gebildete ölige Phase nicht mehr völlig klar war, sondern einen ganz feinen Niederschlag enthielt. Nachdem die gewonnene Substanz 12 Stunden im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur behandelt wurde, konnte keine Schwefeldioxid-Entwicklung mehr festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt wurde zwei Tage bei Normaldruck und Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Folge davon war eine erneute Schwefeldioxid-Entwicklung. Diese Tatsache deutet schon darauf hin, daß die Oxydation von phosphoriger Säure in diesem Fall (Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3 = 1:1$) eine Zeitreaktion darstellt. Das Reaktionsprodukt wurde wieder an das Ölpumpenvakuum angeschlossen und nach 8 Stunden das gewonnene "Öl" mit Wasser aufgenommen. In dieser Lösung war sowohl Phosphat als auch Sulfat nachweisbar. Die quantitative Bestimmung von orthophosphoriger Säure und Schwefeltrioxid war durch das Ergebnis der qualitativen Vorversuche notwendig geworden. Schwefeltrioxid wurde dabei gravimetrisch als Bariumsulfat ³⁾ bestimmt, während die phosphorige Säure jodometrisch ⁵⁾ titriert wurde. Mit

$$\frac{28,83 \% \text{ H}_3\text{PO}_3}{28,79 \% \text{ SO}_3}$$

führt die Analyse zu folgendem Molverhältnis:

$$\frac{\text{H}_3\text{PO}_3}{\text{SO}_3} = 1 : 1,02$$

Wie daraus zu ersehen ist, wird das Schwefeltrioxid in diesem Fall praktisch nur bis zum Schwefeldioxid reduziert.

Um die Reproduzierbarkeit des letzten Ergebnisses und die Abhängigkeit des Reaktionsablaufs von der Temperatur und der Zeit, während der das Reaktionsprodukt im Vakuum behandelt wurde, zu untersuchen, wurde der Versuch 22 wiederholt (Versuch 23). Das Reaktionsprodukt wurde 40 Stunden bei 60°C an das Ölpumpenvakuum angeschlossen. Die anschließenden Bestimmungen von phosphoriger Säure und Schwefeltrioxid, die jodometrisch bzw. gravimetrisch ausgeführt wurden, zeigten folgende Werte:

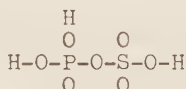
$$\underline{26,34 \% \text{ H}_3\text{PO}_3} \quad \underline{26,00 \% \text{ SO}_3}$$

Das daraus errechnete Molverhältnis von

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3 = 1:1,01}$$

stimmt sehr gut mit dem Ergebnis von Versuch 22 überein. Außerdem zeigt Versuch 23, daß der Gehalt an phosphoriger Säure und Schwefeltrioxid im Endprodukt mit steigender Temperatur und längerer Vakuumbehandlung abnimmt.

Alle Versuche zur Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1 zeigten, daß die Oxydation von phosphoriger Säure nicht quantitativ verläuft. Dieses zunächst überraschende Ergebnis kann so gedeutet werden: die primär gebildete Phosphorsäure lagert Schwefeltrioxid an; dem entstandenen Anlagerungsprodukt wird wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zukommen:



Wie aus dieser Konstitutionsformel leicht zu ersehen ist, wird durch die Anlagerung von Schwefeltrioxid die Elektronenlücke am Schwefeltrioxid abgesättigt, auf die die Reaktionsfreudigkeit des Schwefeltrioxid zurückzuführen ist. Das gebundene Schwefeltrioxid kann die phosphorige Säure dann nicht mehr so stark angreifen; die Reaktion verläuft also langsamer.

7. Umsetzung von phosphoriger Säure mit Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt

Um diese theoretischen Überlegungen experimentell zu unterstützen, wurde zunächst eine Additionsverbindung von Phosphorsäure

mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1 dargestellt. Dazu wurde phosphorige Säure gegeben, so daß ein Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_3 = 1:1:1$ resultierte; die Oxydation verlief unvollständig (Versuch 24). Eine Analyse, die nach 21-stündiger Vakuumbehandlung des Reaktionsproduktes bei 60° bis 70°C vorgenommen wurde, zeigte noch

$$\underline{21,57 \% \text{SO}_3} \quad \underline{21,38 \% \text{H}_3\text{PO}_3}$$

und demnach ein Molverhältnis:

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 1,03}$$

Eine weitere Analyse (nach weiteren 20 Stunden-Ölpumpenvakuum bei 60° bis 70°C) ergab nur eine geringe Verschiebung, nämlich

$$\underline{20,98 \% \text{SO}_3} \quad \underline{20,08 \% \text{H}_3\text{PO}_3}$$

und ein Molverhältnis von

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3 = 1:1,07}$$

Aus diesen Ergebnissen läßt sich berechnen, daß nach 21 Stunden Ölpumpenvakuum und der angegebenen Temperatur etwa 34 %, nach 40 Stunden ca. 38 % der eingesetzten phosphorigen Säure von Schwefeltrioxid oxydiert wurden.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse, die bei der Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid unter Verwendung von Schwefeldioxid als Lösungsmittel erzielt wurden, zusammengestellt.

Versuch Nr.	Eingesetztes Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3$	Zeit im Vakuum	%- H_3PO_4	%- SO_3	Gefundenes Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3$
17	1 : 5,99	10 St.	35,54	57,78	1 : 1,99
21	1 : 5,00	42 St.	38,23	57,01	1 : 1,83
21	1 : 5,00	65 St.	41,12	53,94	1 : 1,60
21	1 : 5,00	81 St.	43,26	51,06	1 : 1,45
18	1 : 4,02	23 St.	34,76	52,54	1 : 1,85
19	1 : 3,00	20 St.	40,70	53,53	1 : 1,65
20	1 : 2,00	20 St.	52,00	42,02	1,01 : 1
			%- H_3PO_3		Gefundenes Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3$
22	1 : 1,00	20 St.	28,83	28,79	1 : 1,02
23	1 : 1,00	40 St.	26,34	26,00	1 : 1,01

Tabelle 3

V. Untersuchung der sulfonierenden Wirkung der darge-
stellten Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-
Addukte

Die bisherigen Untersuchungen ergaben, daß die Phosphorsäure mit Schwefeltrioxid zwei gemischte Anhydride bildet, nämlich $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ und $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$. Letzteres spaltet langsam Schwefeltrioxid ab und geht in das stabile Addukt $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ über.



Die Aufgabe folgender Untersuchungen war, die beiden Mischanhydride als Sulfonierungsmittel gegenüber organischen Substanzen zu untersuchen.

Es wurde zuerst der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff (Benzol) und seine Derivate (Substituenten 1. und 2. Ordnung - Phenol und Benzoesäure -) sulfoniert. Nachdem diese Versuche recht zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, wurden weitere Versuche mit empfindlichen (Thiophenol) und schwersulfonierbaren (Hexan) Substanzen unternommen, um eventuelle Vorteile der beiden Mischanhydride gegenüber den üblichen Sulfonierungsmitteln festzustellen. Anschließend wurde die Stärke der sulfonierenden Wirkung der beiden Mischanhydride untersucht und diese mit den üblichen Sulfonierungsmitteln verglichen.

1. Die sulfonierende Wirkung gegenüber Benzol

Die Sulfonierung von Benzol ist ausführlich beschrieben. Sie erfolgt nach E. MITSCHERLICH ⁶⁾, ⁷⁾ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol, nach A. FREUND ⁸⁾, J. STENHOUSE ⁹⁾, A. MICHAEL, A. ADAIR ¹⁰⁾ durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Benzol, nach CH. COURTOT, J. BONNET ¹¹⁾ durch direkte Umsetzung von Schwefeltrioxid mit Benzol in Chloroform, oder nach A. R. GROB, C. E. ADAMS ¹²⁾ durch Zugabe von Benzol zu einer Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Lösung.

Eigene Untersuchungen ergaben, daß sich Benzol bei 0°C, sowohl von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ (Versuch 26) als auch von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2 \text{SO}_3$ (Versuch 25) unter Bildung von Benzolsulfonsäure sulfonieren läßt:



VI. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

Aus Orthophosphorsäure und Schwefeltrioxid wurden, wie schon beschrieben, zwei gemischte Anhydride dargestellt. In Analogie dazu wurde versucht, Mischanhydride aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid zu erhalten. Dabei wurde wieder von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Monophenylphosphorsäure freie Elektronenpaare besitzt, die die Elektronenlücke des Schwefeltrioxid absättigen können. Da aber die Monophenylphosphorsäure einen aromatischen Kern enthält, wurde zuerst die Umsetzung unter schonenden Bedingungen durchgeführt, damit nicht auch der Kohlenwasserstoffrest von Schwefeltrioxid angegriffen wird. Die Umsetzung wurde unter Eiskühlung mit Schwefeltrioxid, das mit Frigen 11 (Sdp.ca. $+24^{\circ}\text{C}$) verdünnt war, durchgeführt.

1. Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit überschüssigem Schwefeltrioxid

Monophenylphosphorsäure reagierte mit überschüssigem Schwefeltrioxid [Molverhältnis $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2 : \text{SO}_3 = 1 : 9,4$] in Frigen unter Bildung einer öligen hellbraunen Substanz, die an der Luft sehr stark rauchte (Versuch 39). Nachdem das überschüssige Schwefeltrioxid im Olpumpenvakuum abgezogen war, rauchte die Substanz nicht mehr und wurde beim Kratzen mit einem Glasstab fast fest. Die potentiometrische Analyse (siehe Seite 35) des Reaktionsproduktes zeigte einen wesentlich größeren Schwefeltrioxid-Gehalt als die gravimetrische Sulfat-Bestimmung. Das anfänglich überraschende Analysen-Ergebnis ist so zu erklären, daß Schwefeltrioxid trotz schonender Bedingungen den aromatischen Kern unter Sulfonsäure-Bildung angegriffen hat. Die gebildete Sulfonsäure wird als starke Säure bei der potentiometrischen Titration mittitriert und bei der Auswertung der Ergebnisse als freies Schwefeltrioxid berechnet. Bei der gravimetrischen Sulfat-Bestimmung dagegen wird nur das tatsächlich freie Schwefeltrioxid als Bariumsulfat gefällt und danach auch bei der Auswertung der Analyse der freie Schwefeltrioxid-Gehalt gefunden. Die unter Berücksichtigung der Kernsulfonierung ausgewerteten

VII. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß das Schwefeltrioxid trotz Verdünnung und Kühlung den aromatischen Kern der Monophenylphosphorsäure angreift. Da auch in Vorversuchen festgestellt werden konnte, daß eine Verkohlung oder Spaltung der Monophenylphosphorsäure bei direktem Zusammenbringen mit Schwefeltrioxid nicht zu befürchten ist, wurden die folgenden Versuche ohne Lösungsmittel durchgeführt.

1. Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 2

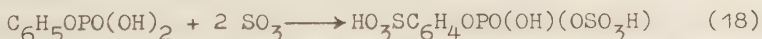
Feste Monophenylphosphorsäure reagierte mit flüssigem Schwefeltrioxid unter starker Wärmeentwicklung und Bildung einer honigartigen Substanz, die vorerst an der Luft rauchte, nach 24-stündigen Stehen diese Eigenschaft aber nicht mehr zeigte (Versuch 41). Das Reaktionsprodukt wurde auf Schwefeltrioxid analysiert, und zwar wurde in einer Probe das wasserlösliche Schwefeltrioxid und in einer zweiten Probe nach dem B.WURZSCHNITT-Auflösung ⁴⁰⁾ der Gesamt-Schwefeltrioxid-Gehalt bestimmt. Die Auswertung der gravimetrischen Bestimmungen ergab:

47,5 % SO₃ (Gesamt) 23,7 % SO₃ (wasserlöslich)

Diese Werte bestätigen endgültig die Sulfonsäure-Bildung aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid, da das als nicht wasserlösliches Sulfat gefundene Schwefeltrioxid nur an den aromatischen Kern gebunden sein kann. Außerdem stimmen die gefundenen Werte mit den für die Formel HO₃SC₆H₄OPO(OH)(OSO₃H) theoretisch errechneten Werten von

47,9 % SO₃ (Gesamt) 23,95 % SO₃ (wasserlöslich)

gut überein. Monophenylphosphorsäure reagiert also mit Schwefeltrioxid nach folgender Gleichung:



unter Bildung von Monophenylphosphorsäure-sulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt.

2. Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1

Monophenylphosphorsäure reagierte mit einem Mol Schwefeltrioxid unter Bildung der schon beschriebenen honigartigen Substanz. Nach 10-tägigen Stehen der gut verschlossenen Substanz bei Zimmertemperatur bildete sich eine steinharte Masse, die einen scharfen Schmelzpunkt von 145°C zeigte (Monophenylphosphorsäure $F = 102^{\circ}\text{C}$) (Versuch 42). Diese Substanz enthält

33,2 % SO_3 (Gesamt) 4,0 % SO_3 (wasserlöslich)

Es hat sich also die Sulfonsäure von Monophenylphosphorsäure gebildet (theoretischer SO_3 -Wert : 31,5 %).

Nachdem die Umkristallisations- und Esterbildungsversuche (Versuch 43) negativ verliefen, wurde das Natriumsalz der Sulfonsäure rein dargestellt und analysiert (Versuch 44). Die gefundenen Werte von

24,9 % SO_3 ; 29,5 % $\text{PO}_4^{\equiv}$; 22,47 % C und 1,30 % H

zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, die sich für das Trinatriumsalz der Monophenylphosphorsäure-sulfonsäure errechnen lassen:

25,01 % SO_3 ; 29,67 % $\text{PO}_4^{\equiv}$; 22,51 % C und 1,26 % H

Es wurde also erstmals eine Sulfonsäure von Monophenylphosphorsäure dargestellt



3. Verlauf der Reaktion

Da das Reaktionsprodukt aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid erst nach zehn Tagen fest wurde, wurde vermutet, daß hier eine Zeitreaktion vorliegt. Zuerst addiert sich das Schwefeltrioxid an die freien Elektronenpaare der Monophenylphosphorsäure unter Bildung der honigartigen Substanz, dann aber lagert sich dieses Mischanhydrid in die feste Sulfonsäure um. Daß die Reaktion wirklich so verläuft, zeigt folgendes Kurvenbild (Abb. 1),

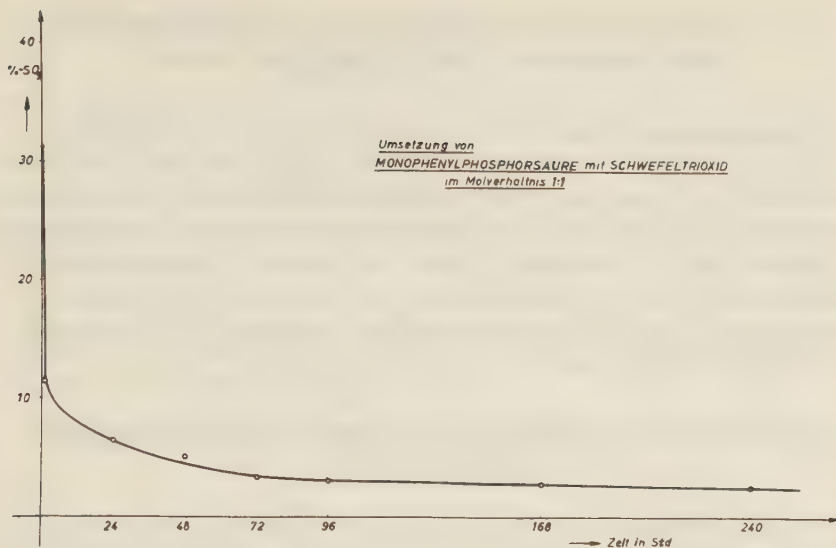


Abb. 1

in dem der %-Gehalt an wasserlöslichem Schwefeltrioxid gegen die Reaktionszeit aufgetragen wurde. Die Werte entstammen dem Versuch 45. Wie das Kurvenbild zeigt, nimmt der Schwefeltrioxid-Gehalt zuerst rasch und dann langsam ab.

VIII. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

In vorangegangenen Versuchen wurde die Elektronenlücke des Schwefeltrioxids mit den freien Elektronenpaaren der Orthophosphorsäure und Monophenylphosphorsäure abgesättigt. Als nächstes wurde versucht, die Diphenylphosphorsäure als LEWIS-Base für den gleichen Zweck zu benutzen. Dabei sollte auch die Sulfonsäure-Bildung aus Diphenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid untersucht werden, da auch die Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure noch nicht bekannt war.

1. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1

Die Diphenylphosphorsäure reagierte mit einem Mol Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid-Lösung unter Bildung einer gelblichen öligen Substanz (Versuch 46). Das gut wasserlösliche Reaktionsprodukt enthielt nach ein paar Tagen kein wasserlösliches Schwefeltrioxid mehr, was auf folgenden Reaktionsablauf schließen läßt: Schwefeltrioxid lagert sich zuerst als elektrophiles Agens an ein Sauerstoffatom der Diphenylphosphorsäure an; dann erfolgt eine Umlagerung an einen der Benzolkerne unter Bildung der Sulfonsäure. Die nachfolgenden Versuche bestätigten diese Annahme.

2. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 2

Die Diphenylphosphorsäure reagiert mit zwei Mol Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid-Lösung unter Bildung der gelblichen öligen Substanz. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bildete sich nach ca. zehn Tagen eine feste weiße Substanz, die einen scharfen Schmelzpunkt von 127°C besaß. (Diphenylphosphorsäure $F = 70^{\circ}\text{C}$) (Versuch 47). Die feste Substanz war sehr gut wasserlöslich, die Lösung enthielt nur Spuren von Sulfat. Die quantitative Gesamt-Schwefeltrioxid-Bestimmung, die nach dem B. WURZSCHMITT-

Aufschluss ⁴⁰⁾erfolgte, ergab

38,5 % SO₃.

Der theoretische Wert für eine Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure liegt bei

39,02 % SO₃.

Aus Diphenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid bildet sich also nach Gleichung



Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure. Diese Annahme wurde durch folgende Versuche bestätigt:

3. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid
im Molverhältnis 1 : 3

Die Umsetzung von drei Mol Schwefeltrioxid mit einem Mol Diphenylphosphorsäure in Schwefeldioxid führte wieder zu der gelblichen, öligen Substanz. Es war dieses Mal nicht möglich, aus dem öligen Reaktionsprodukt eine feste Substanz zu erhalten. Die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes enthielt beträchtliche Mengen an wasserlöslichem Schwefeltrioxid, das aber nicht quantitativ bestimmt wurde. (siehe Seite 32) Um ein analysenreines Reaktionsprodukt zu erhalten, wurde mit 40 %-iger Natronlauge das Natriumsalz der entstandenen Sulfonsäure dargestellt (Versuch 48). Das mit Methanol extrahierte und im Ölpumpenvakuum getrocknete Reaktionsprodukt wurde analysiert. Die erzielten Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Werten, die für das Trinatriumsalz der Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure errechnet wurden, gut überein:

Gefunden : 33,6 % SO₃ ; 19,55 % PO₄[≡] ; 30,2 % C ; 1,79 % H

Berechnet: 33,62 % SO₃ ; 19,94 % PO₄[≡] ; 30,26 % C ; 1,69 % H

Mit diesem Analysenergebnis ist die Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure-Bildung aus Diphenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid endgültig bestätigt. Auch diese Sulfonsäure ist hiermit erstmals dargestellt worden.

IX. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Nachdem die Sulfonsäurebildung aus Diphenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid auch unter schonenden Bedingungen nicht zu vermeiden war, wurde versucht, die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchzuführen. In Vorversuchen wurden die Bedingungen, die eine Verkohlung oder Spaltung der Diphenylphosphorsäure ausschließen, festgestellt.

1. Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 3

Auch bei der Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit drei Mol Schwefeltrioxid bildete sich das gelbliche "Öl". Die Substanz rauchte anfänglich an der Luft, nach einiger Zeit aber verlor sich diese Eigenschaft, woraus zu schließen war, daß kein freies Schwefeltrioxid mehr vorlag (Versuch 49). Die Substanz wurde jetzt auf wasserlösliches Schwefeltrioxid quantitativ analysiert. Der gefundene Wert von

15,8 % SO₃ (wasserlöslich)

stimmt mit den für das Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt theoretisch errechneten Wert von

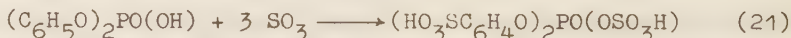
16,33 % SO₃ (wasserlöslich)

überein. Nachdem auch die Sulfonsäurebildung über das analysen-reine Trinatriumsalz bestätigt wurde,

31,6 % SO₃ (wasserunlöslich) 19,0 % PO₄⁼

Molverhältnis PO₄⁼ : SO₃ = 1 : 1,97

kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Die ersten zwei Mol Schwefeltrioxid wurden für die Sulfonsäurebildung verbraucht; gibt man dann ein drittes Mol Schwefeltrioxid dazu, so bildet sich eine Additionsverbindung von Schwefeltrioxid an Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure.

2. Verlauf der Reaktion

Da die Bildung von Diphenylphosphorsäure-disulfonsäure Zeit erfordert, wurde angenommen, daß das Schwefeltrioxid sich zuerst an das freie Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms der Diphenyl-

phosphorsäure anlagert; erst dann erfolgt die Umlagerung zu der Disulfonsäure. Eine Bestätigung hierfür brachte der Versuch 50. Diphenylphosphorsäure wurde mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 2 umgesetzt. Von dem Reaktionsprodukt wurden in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen und auf wasserlösliches Schwefeltrioxid quantitativ untersucht. Die erhaltenen Werte [%-Gehalt SO_3 (wasserlöslich)] wurden in Abhängigkeit von der Zeit (Stunden) in ein Koordinatensystem eingetragen (Abb. 2).

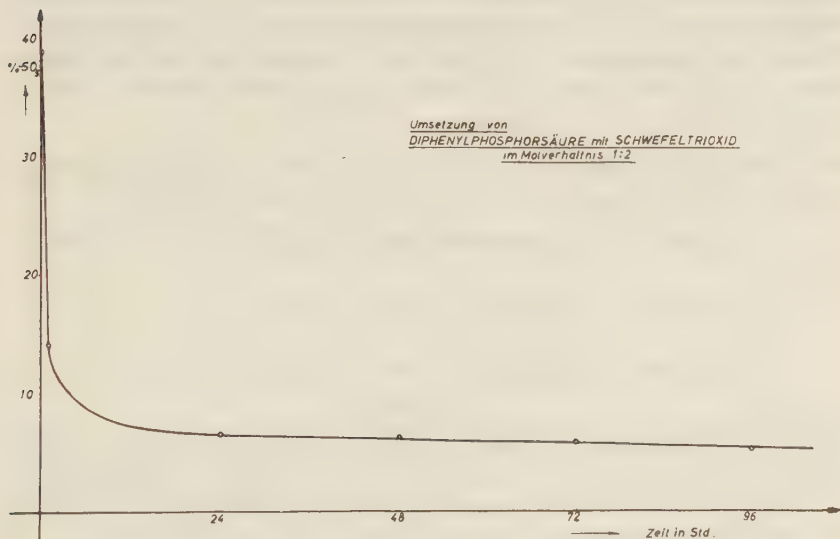
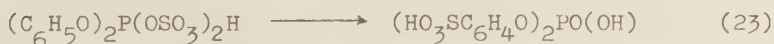
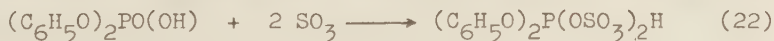


Abb. 2

Wie aus der Kurve deutlich zu ersehen ist, nimmt der wasserlösliche Schwefeltrioxid-Gehalt des Reaktionsproduktes ständig ab. Wir können also den Reaktionsablauf folgendermaßen formulieren:



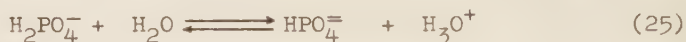
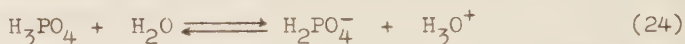
Die zweite Reaktion verläuft viel langsamer wie die erste.

X. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der Potentiometrie

1. Die Bestimmung von Orthophosphorsäure neben Schwefelsäure in wässriger Lösung

Die Bestimmung der Zusammensetzung der dargestellten Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte erfolgte zunächst durch eine gravimetrische Sulfat-³⁾ und Phosphat-Bestimmung²⁾ in wässriger Lösung. Da aber diese Verfahren sehr langwierig und zeitraubend waren, wurde versucht, die Phosphorsäure neben Schwefelsäure titrimetrisch zu bestimmen.

Die Orthophosphorsäure ist bekanntlich eine starke dreibasige Säure, ihre Dissoziation erfolgt also in drei Stufen:



Es ist bekannt⁴¹⁾, daß bis zu einem p_{H} -Wert von 4,4 die Orthophosphorsäure in Form von H_2PO_4^- -Ionen vorliegt. Bei Zugabe von Natronlauge bis zu einem p_{H} -Wert von 4,4 sollte die in verdünnter wässriger Lösung vollkommen dissoziierte Schwefelsäure neutralisiert sein. Wenn man also zu dem Gemisch von Phosphor- und Schwefelsäure so lange Natronlauge hinzugibt, bis die Lösung den p_{H} -Wert von 4,4 erreicht hat, hat man die gesamte Schwefelsäure und die erste Dissoziationsstufe von Phosphorsäure neutralisiert. Es ist auch bekannt, daß zwischen p_{H} 4,4 und 9,6 die Phosphorsäure nur in Form von $\text{HPO}_4^{=}$ -Ionen vorliegt. Die weitere Zugabe von Natronlauge bis zu einem p_{H} -Wert von 9,6 bewirkt also eine Neutralisation der zweiten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure. Aus diesem zweiten Natronlauge-Verbrauch läßt sich auch der Gehalt an Phosphorsäure der ersten Neutralisation berechnen. Zieht man von der bis zu einem p_{H} von 4,4 ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) verbrauchten Menge Natronlauge die Menge an Natronlauge, die für die Neutralisation der zweiten Dissoziations-

stufe der Phosphorsäure verbraucht wurde, ab, so hat man die Möglichkeit, aus dieser Differenz den Gehalt an reiner Schwefelsäure zu bestimmen. Um die Umschlagspunkte bei der Titration zu erkennen, sind zwar Farbindikatoren ⁴¹⁾ vorgeschlagen worden, die Titration aber verläuft dennoch ziemlich kompliziert und bereitet Schwierigkeiten.

Die potentiometrische Titration schaltet diese Schwierigkeiten aus und stellt ein recht genaues und bequemes Verfahren dar. Die erzielten Ergebnisse bei der potentiometrischen Titration von Phosphorsäure und Schwefelsäure, sowie von einem Gemisch der beiden Säuren, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

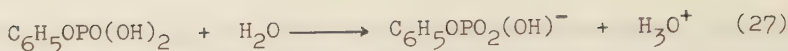
Berechnet		Gefunden			
H_3PO_4 in mg	H_2SO_4 in mg	H_3PO_4 in mg	%-Fehler	H_2SO_4 in mg	%-Fehler
194	-	194,1	+0,05	-	-
-	96	-	-	95,9	-0,1
97	48	97,1	+0,1	47,9	-0,2

Tabelle 4

Wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, kann man Phosphorsäure neben Schwefelsäure mit einer zulässigen Fehlergrenze potentiometrisch titrieren (siehe Versuch 51, Abb. 5).

2. Die Bestimmung von Monophenylphosphorsäure neben Schwefelsäure in wässriger Lösung

Nachdem die potentiometrische Titration von Phosphorsäure neben Schwefelsäure zu recht zufriedenstellenden Ergebnissen führte, wurde versucht, das gleiche Verfahren im Falle der Monophenylphosphorsäure anzuwenden. Da der Phosphatrest der Monophenylphosphorsäure sehr fest an den aromatischen Kern gebunden ist, müßte man - wäre die potentiometrische Titration nicht möglich - die Substanz erst nach C.NEUBERG, J.W.WAGNER ⁴²⁾ aufschließen. Die Monophenylphosphorsäure ist eine starke, zweibasige Säure, ihre Dissoziation erfolgt in zwei Stufen:



Bei den durchgeführten Versuchen wurden die beiden Konstanten der Monophenylphosphorsäure bei ca. p_H 4 und p_H 9 gefunden, dabei wurde für die erste Dissoziationsstufe der Monophenylphosphorsäure genau soviel Natronlauge verbraucht, wie für die zweite Dissoziationsstufe. Die Titration der Monophenylphosphorsäure-Schwefelsäure wurde analog der Phosphorsäure-Schwefelsäure-Bestimmung ausgewertet (Seite 34).

Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt:

B e r e c h n e t		G e f u n d e n			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$ in mg	H_2SO_4 in mg	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$ in mg	%-Fehl.	H_2SO_4 in mg	%-Fehl.
36,34	-	36,54	+0,55	-	-
181,77	-	181,31	-0,25	-	-
90,88	48,66	90,06	-0,90	49,29	+1,3
90,88	97,32	90,42	-0,51	97,40	+0,08

Tabelle 5

Da auch die zur Kontrolle durchgeführte gravimetrische Sulfat-Bestimmung des Monophenylphosphorsäure-Schwefelsäure-Gemisches mit den titrimetrischen übereinstimmt, wurde das Verfahren für die quantitative Bestimmung der Monophenylphosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte als zuverlässig gefunden (Siehe Versuch 52, Abb. 6 und 7).

Die Anwendung dieses analytischen Verfahrens für die Bestimmung der Zusammensetzung der aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid erhaltenen Produkte aber verlief überraschend: die zur Kontrolle der titrimetrischen Werte durchgeführte gravimetrische Sulfat-Bestimmung stimmte mit der potentiometrischen Titration nicht überein. Man hat bei der potentiometrischen Titration wiederholt um ca. 10 % höhere Schwefeltrioxid-Werte, als bei der gravimetrischen Bestimmung (siehe Versuch 39 und 40).

Diese Tatsache ist wohl so zu erklären, daß das Schwefeltrioxid bei den gegebenen Reaktionsbedingungen den aromatischen Kern unter Bildung von Sulfonsäure angreift. Die Sulfonsäure, die eine starke Säure ist, wird bei der Neutralisierung von Schwefelsäure und bei der Neutralisation der ersten Dissoziationsstufe der Monophenylphosphorsäure mittitriert. Werden jetzt die Analysenergebnisse wie im Falle der Phosphorsäure ausgewertet, so erhält man für das Schwefeltrioxid falsche Werte, weil die für die Neutralisation der Sulfonsäure verbrauchte Natronlauge auf das Schwefeltrioxid angerechnet wird. Wir haben für den vorliegenden Fall folgende Dissoziationsgleichungen:



Der Natronlauge-Verbrauch bis zu $p_{\text{H}} 4$ entspricht Gleichung 29 (die vorhandene Schwefelsäure eingeschlossen). Die Auswertung der Analysenergebnisse muß also wie folgt stattfinden:

A = Verbrauch $n/10$ NaOH bis zu $p_{\text{H}} 4$

B = Verbrauch $n/10$ NaOH bis zu $p_{\text{H}} 9$

C = Verbrauch $n/10$ NaOH des wasserlöslichen Schwefeltrioxids (aus der Umrechnung der gravimetrischen Bestimmung gefunden)

X = Verbrauch $n/10$ NaOH des wasserunlöslichen Schwefeltrioxids (Sulfonsäure).

Y = Verbrauch $n/10$ NaOH der Monophenylphosphorsäure.

Die zwei Unbekannten X und Y werden aus folgenden Gleichungen errechnet:

$$Y = B - A$$

$$X = A - (B - A) - C = 2A - B - C$$

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß 1 ml $n/10$ Natronlauge 4,003 mg wasserlöslichem Schwefeltrioxid und 8,006 mg wasserunlöslichem Schwefeltrioxid (Sulfonsäure) entspricht. Die so ausgewerteten Analysenergebnisse deuten auf eine Sulfonsäure-Bildung. Später wurde versucht, das Reaktionsprodukt aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid nach den beschriebenen Methoden aufzuschließen und in wässriger Lösung gravimetrisch Phosphat und Sulfat zu bestimmen (siehe Versuch 41-45).

3. Die Bestimmung von Diphenylphosphorsäure neben Schwefelsäure in wässriger Lösung

Die Diphenylphosphorsäure ist eine einbasige Säure, sie dissoziiert nach der Gleichung:



Bei den durchgeführten Versuchen wurde eine Dissoziationskonstante von $p_{\text{H}} 4$ gefunden. Da Diphenylphosphorsäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung nebeneinander bei $p_{\text{H}} 4$ bereits neutralisiert sind, verläuft die Titration in einer Stufe; man kann deshalb den Gehalt an Diphenylphosphorsäure und Schwefelsäure nicht einzeln berechnen. Die potentiometrische Titration ist im vorliegenden Fall nur anwendbar, wenn der Gehalt an Schwefelsäure oder Diphenylphosphorsäure bekannt ist. Man konnte lediglich feststellen, daß Diphenylphosphorsäure potentiometrisch titrierbar ist (Versuch 53).

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Ausgangssubstanzen

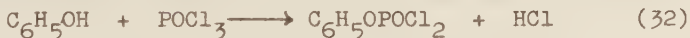
1. Darstellung von 100 %-iger Orthophosphorsäure

Die Darstellung der für die folgenden Versuche notwendigen 100 %-igen Orthophosphorsäure erfolgte nach G.BRAUER ⁴³⁾. Daneben wurden aber auch die Verfahren weiterer Autoren (siehe Literaturverzeichnis 44 bis 46) berücksichtigt. Die Darstellung erfolgte aus käuflicher 85 %-iger Orthophosphorsäure, deren Prozentgehalt durch Wasserentzug im Vakuum auf 100 % erhöht wurde.

2. Darstellung von Monophenylphosphorsäure

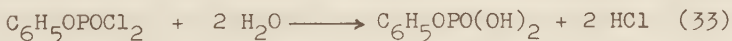
a) Phosphorsäure-Monophenylester-Dichlorid

Phenol wurde mit Phosphorylchlorid zum Phosphorsäure-Monophenylester-Dichlorid umgesetzt ^{47), 48)}.



b) Monophenylphosphorsäure

Das so dargestellte Phosphorsäure-Monophenylester-Dichlorid wurde mit Wasser zu Monophenylphosphorsäure hydrolysiert (K. ASAKAWA ⁴⁹⁾).



3. Darstellung von Diphenylphosphorsäure

a) Phosphorsäure-Diphenylester-Chlorid

Durch entsprechende Variation der Molverhältnisse erhält man aus Phenol und Phosphorylchlorid das Phosphorsäure-Diphenylester-Chlorid ^{47), 48)}.



b) Diphenylphosphorsäure

Durch Hydrolyse des Phosphorsäure-Diphenylester-Chlorids erhält

man die Diphenylphosphorsäure (J.M.A.HOEFLAKE ⁵⁰)).



4. Darstellung von wasser-und schwefelsäurefreiem Schwefeltrioxid

Schwefeltrioxid wurde aus Oleum über Phosphorpentoxid destilliert ⁵¹).

5. Darstellung von Frigen-Schwefeltrioxid-Lösung

Schwefeltrioxid wurde in Frigen bei 0°C destilliert ⁵¹).

6. Darstellung von Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Lösung

Schwefeltrioxid wurde bei -25°C in flüssigem Schwefeldioxid destilliert ⁵¹).

I. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

Versuch 1

Zweck: Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefeltrioxid.

Durchführung:

In einer Falle wurden 610 mg (6,2 mMol) kristalline Orthophosphorsäure in etwa 50 ml abs. Äther (über Natrium destilliert) aufgelöst. Man kühlte die Lösung mit Hilfe eines aus Tri- und Trockeneis vorbereiteten Kühlbades bis auf -78°C ab. Bei dieser Temperatur gab man 30 ml Frigen-SO₃-Lösung (1,22 g, 15,2 mMol SO₃) dazu. Es trat sofort eine Trübung ein. Nach einer Stunde schied sich eine zähflüssige, ölige Substanz ab; die Lösung wurde klarer. Am nächsten Tag beobachtete man eine ölige, viskose, klare, farblose Phase und eine ebenso klare, farblose, vermutlich aus Lösungsmittel bestehende Schicht. Man dekantierte die obere Phase ab; im Wasserstrahlpumpenvakuum wurde vom verbliebenen "Öl" das Lösungsmittel abgezogen. Nach 2 Stunden konnte folgendes beobachtet werden:

- a) Das "Öl" war unter Wärmeentwicklung wasserlöslich.
- b) Die wässrige Lösung reagierte stark sauer.
- c) In der wässrigen Lösung war Sulfat und Phosphat qualitativ nachweisbar.
- d) Das Öl rauchte an der Luft nicht.

Ergebnis:

Unter diesen Bedingungen scheint eine Umsetzung zwischen Orthophosphorsäure und Schwefeltrioxid stattzufinden.

Versuch 2

Zweck: Überprüfung der Destillierbarkeit des nach Versuch 1 erhaltenen "Öls".

Durchführung:

Im Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 11 Torr) destillierte erst bei 60° bis 70°C eine Substanz über; dabei wurde das Reaktionsprodukt gelb. Dieses Produkt wurde an das Ölpumpenvakuum angeschlossen, wobei bei 1 Torr und 60° bis 70° C eine farblose Flüssigkeit überdestillierte. Der Rückstand war dunkelbraun. Mit dem Destillat und dem Rückstand wurden folgende Versuche durchgeführt:

- a) Das Destillat war in Wasser sehr wenig löslich, dagegen aber gut löslich in Äther und Alkohol.
- b) In wässriger Lösung verlief der Phosphat-Nachweis negativ, der Sulfat-Nachweis positiv.
- c) Das Destillat wies einen organischen Geruch auf; es erstarrte bei einer Temperatur von -40° und -50°C.
- d) In der wässrigen Lösung des dunkelbraunen Rückstandes war Sulfat und Phosphat nachweisbar.

Ergebnis:

Die ölige Substanz zersetzt sich beim Destillieren wahrscheinlich unter Bildung von Diäthylsulfat.

Versuch 3

Zweck: Bestimmung der Zusammensetzung der öligen Substanz.

Durchführung:

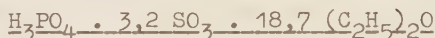
2,0 g (20,4 mMol) krist. Orthophosphorsäure wurden in etwa 100 ml abs. Äther gelöst und bei einer Temperatur von -78°C 40 ml

Frigen-SO₃-Lösung (5,0 g, 62,5 mMol SO₃) dazugegeben. Dabei schied sich die schon beobachtete ölige Substanz ab. Nach zweitägigem Stehen bei -78°C wurde das Lösungsmittel abdekantiert. Um die Substanz weitgehend vom Lösungsmittel zu befreien, wurde sie an das Olpumpenvakuum angeschlossen. Dabei mußte beachtet werden, daß die Temperatur nicht über +10°C stieg, weil sonst Zersetzungsgefahr bestand. Nach acht Stunden wurde das zurückbleibende "Öl" in ein Wägegläschen gegeben und quantitativ auf Sulfat ³⁾ und Phosphat ²⁾ untersucht. Die Einwaagen waren so schnell wie möglich zu machen, weil sich das zuerst nach Ather riechende "Öl" nach ca. einer Stunde bei Zimmertemperatur zu zersetzen begann. Dieses Öl roch nach Schwefeldioxid und war nicht mehr gut wasserlöslich, doch blieb es weiterhin farblos.

Ergebnis:

14,77 % SO₃ 5,62 % H₃PO₄ 79,61 % R₂O (als Rest)

Das "Öl" hat also die Zusammensetzung:



Versuch 4

Zweck: Weitgehende Entfernung des Lösungsmittels von der öligen Substanz durch längere Behandlung im Vakuum.

Durchführung:

Es wurden 1,78 g (18,2 mMol) krist. Orthophosphorsäure in ca. 50 ml abs. Ather gelöst und 35 ml Frigen-SO₃-Lösung (4,36 g 54,4 mMol SO₃) dazu gegeben. Der Versuch 3 wurde wiederholt, nur wurde die Absaugdauer im Olpumpenvakuum auf 30 Stunden erhöht. Die zurückgebliebene Substanz wurde auf Sulfat und Phosphat quantitativ untersucht.

Ergebnis:

16,30 % SO₃ 6,52 % H₃PO₄ 77,18 % R₂O (als Rest)

Das "Öl" hat also die Zusammensetzung:



Versuch 5

Zweck: Entfernung des Lösungsmittels durch Salzbildung mit Triäthylamin.

Durchführung:

Man löste 1,35 g (13,8 mMol) krist. Orthophosphorsäure in etwa 50 ml abs. Äther und gab bei einer Temperatur von -78°C , 21 ml Frigen- SO_3 -Lösung (3,3 g, 41,2 mMol SO_3) dazu. Nach dreistündigem Rühren gab man bei -78°C eine Lösung von 4,2 g (41,5 mMol) trockenem Triäthylamin in 20 ml abs. Äther dazu. Es schied sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der nach 7 Stunden abfiltriert wurde. Während der Filtration, die unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und bei Zimmertemperatur erfolgte, zerfloß der Niederschlag und ein dickes "Öl" blieb zurück.

Ergebnis:

Das Triäthylamin-Salz der freien Säure ist bei Zimmertemperatur nicht beständig.

Versuch 6

Zweck: Darstellung des Ammoniumsalzes der freien Säure in Aceton-Lösung.

Durchführung:

1,94 g (19,8 mMol) krist. Orthophosphorsäure wurden in 100 ml abs. Äther gelöst und mit 25 ml (4,75 g, 59,4 mMol SO_3) Frigen- SO_3 -Lösung, bei -78°C , versetzt. Es schied sich wieder eine ölige Substanz aus. Man dekantierte am nächsten Tag vom Lösungsmittel ab und löste das zurückgebliebene "Öl" in 100 ml vorgekühltem, trockenem Aceton. In diese Lösung wurde mit Hilfe eines über Ätzkali getrockneten starken Stickstoffstromes 1,0 g (58,8 mMol) Ammoniak eingeleitet (siehe Abb. 3, Seite 44).

Es schied sich sofort ein farbloser Niederschlag ab. Nach zwei Stunden wurde unter Luftfeuchtigkeitsausschluß bei -78°C das Lösungsmittel (Aceton) abgesaugt, der Niederschlag mit kaltem Aceton öfters gewaschen und in einen Schliffkolben umgefüllt. Während zwei Stunden wurde versucht, das Lösungsmittel vom Niederschlag abziehen; es blieb eine farblose, kristalline, sehr hygroskopische Substanz zurück. Es wurden mit je zwei Einwaagen Ammoniak nach Kjehldal ⁵²⁾, Sulfat als Bariumsulfat und Phosphat

als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

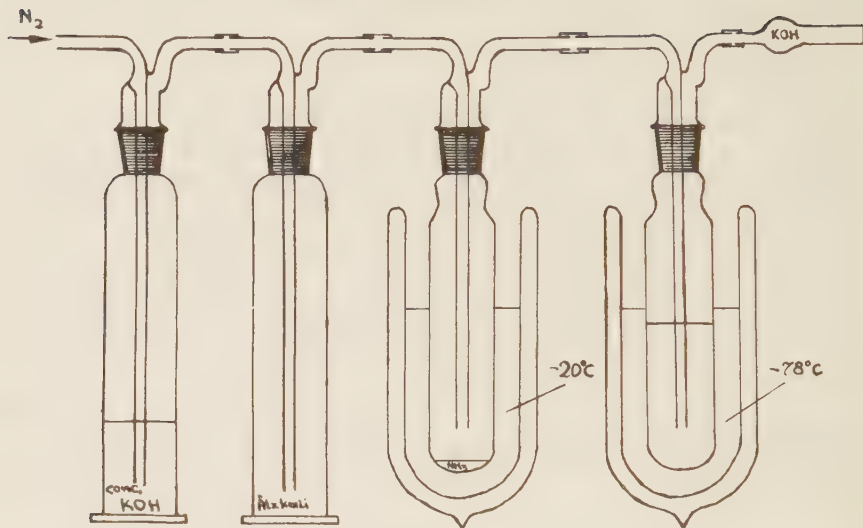


Abb. 3

Ergebnis:

11,49 % NH₃ 46,84 % SO₃ 18,91 % H₃PO₄ 22,76 % Lsm.
(als Rest)

Die Substanz hat die Zusammensetzung:

$$\underline{3,5 \text{ NH}_3} \cdot \underline{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \underline{3,03 \text{ SO}_3} \cdot \underline{x \text{ Lsm.}}$$

Versuch 7

Zweck: Weitgehende Entfernung des Lösungsmittels vom Ammoniumsalz der freien Säure.

Durchführung:

2,85 g (29,1 mMol) krist. Orthophosphorsäure wurden in 100 ml abs. Äther gelöst und bei -78°C 25 ml (4,75 g, 59,4 mMol) Fritgen- SO_3 -Lösung dazu gegeben. Man dekantierte einen Tag nach Ausscheidung der öligen Schicht das Lösungsmittel ab und löste die zurückgebliebene Substanz in etwa 100 ml kaltem trockenem Aceton. Jetzt wurden bei -78°C mit Hilfe eines trockenen Stickstoffstromes 1,35 g (79,4 mMol) trockenes Ammoniak eingeleitet. Es schied sich ein farbloser Niederschlag ab, den man unter Aus-

schluß der Luftfeuchtigkeit absaugte. Der Niederschlag wurde zweimal mit trockenem, kaltem Aceton gewaschen und die zurückgebliebene feste Substanz in einen Schliffkolben umgefüllt. Man ließ die Substanz gut verschlossen bei Zimmertemperatur im Dunkeln über Nacht stehen. Am nächsten Tag war das farblose Ammoniumsulfat gelb gefärbt; im Laufe von vier Tagen wurde das Salz dunkler, bis es völlig schwarz war.

Ergebnis:

Versucht man, das verwendete Lösungsmittel vom dargestellten Salz restlos abziehen, so reagiert Schwefeltrioxid mit dem Lösungsmittel und es tritt Verkohlung ein.

Versuch 8

Zweck: Darstellung des Ammoniumsulfates der freien Säure in acetonischer Lösung, wobei das Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3 = 1 : 2$ vorliegt.

Durchführung:

Zu einer Lösung von 2,5 g (25,5 mMol) krist. Orthophosphorsäure in etwa 100 ml abs. Äther wurden 30 ml (4,1 g, 51,2 mMol) Frigen- SO_3 -Lösung zugegeben, und bei -78°C das "Öl" dargestellt. Dazu leitete man in acetonischer Lösung 1,3 g (76,5 mMol) Ammoniak ein. Der Niederschlag wurde wie in Versuch 6 behandelt, mit dem Unterschied, daß er statt zwei sechs Stunden an das Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur angeschlossen wurde. Es wurden mit je zwei Parallelproben Ammoniak nach Kjehtdal ⁵²⁾, Sulfat als Bariumsulfat und Phosphat als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Ergebnis:

14,75 % NH_3 42,90 % SO_3 26,68 % H_3PO_4 15,67 % Lsm. (als Rest)

Die Substanz hat die Zusammensetzung:



Versuch 9

Zweck: Darstellung des Ammonium-Salzes der freien Säure in acetonischer Lösung mit dem Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{SO}_3 = 1:1$.

Durchführung:

2,07 g (21,1 mMol) krist. Orthophosphorsäure wurden in 70 ml abs. Äther gelöst und 9 ml (1,71 g, 21,4 mMol) Frigen- SO_3 -Lösung bei 78°C hinzu gegeben. Das ausgeschiedene "Öl" löste man in 50 ml trockenem Aceton und leitete 0,8 g (47 mMol) Ammoniak ein. Der abgesaugte Niederschlag wurde sechs Stunden bei Zimmertemperatur im Olpumpenvakuum getrocknet. Es blieb eine fast farblose, kristalline Substanz zurück. Es wurden mit je zwei Einwaagen Ammoniak nach Kjehldal ⁵²⁾, Sulfat als Bariumsulfat und Phosphat als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Ergebnis:

14,66 % NH_3 31,98 % SO_3 38,41 % H_3PO_4 14,95 % Lsm.(als Rest)

Die Substanz hat die Zusammensetzung:

2,2 NH_3 . H_3PO_4 . 1,02 SO_3 . x Lsm.

II. Untersuchung des Verhaltens von Orthophosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von krist. Orthophosphorsäure mit flüssigem Schwefeltrioxid.

Durchführung:

3,37 g (34,4 mMol) krist. Orthophosphorsäure wurden in einem Schliffkolben vorgelegt und darauf bei Zimmertemperatur und Luftfeuchtigkeitsausschluß 8 g (100 mMol) Schwefeltrioxid kondensiert. Unter starker Wärmeentwicklung bildete sich ein durchsichtiges, braunes "Öl", das an der Luft stark rauchte. Nun wurde die ölige Substanz an das Olpumpenvakuum angeschlossen. Man erhitzte sie allmählich bis auf 80°C und destillierte das überschüssige Schwefeltrioxid ab. Nach ca. 10 Stunden erreichte der Reaktionskolben Konstantgewicht und die Destillation wurde unterbrochen. Ein Teil des eingesetzten Schwefeltrioxids war überdestilliert und im Reaktionskolben blieb eine ölige Sub-

stanz zurück, die folgende Eigenschaften zeigte:

- Das "Öl" rauchte an der Luft nicht mehr.
- Es war unter Wärmeentwicklung und Zischen sehr gut wasserlöslich.
- In der wässrigen Lösung waren Phosphat und Sulfat qualitativ nachweisbar.
- Bei -78°C erstarrte die Substanz glasartig.

Ergebnis:

Auch ohne Lösungsmittel ist eine Umsetzung von Orthophosphorsäure und Schwefeltrioxid zu beobachten.

Versuch 11

Zweck: Umsetzung von krist. Orthophosphorsäure mit flüssigem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 5.

Durchführung:

2,16 g (22 mMol) krist. Orthophosphorsäure wurden mit 8,83 g (110,4 mMol) flüssigem Schwefeltrioxid umgesetzt. In einer exothermen Reaktion bildete sich eine ölige Substanz, die in einem fest geschlossenen Kolben bei 32°C (Thermostat) mehrere Stunden aufbewahrt wurde. Man zog das überschüssige Schwefeltrioxid bei 40° bis 45°C und 1 Torr im Ölpumpenvakuum ab. (siehe Abb. 4, S.47).

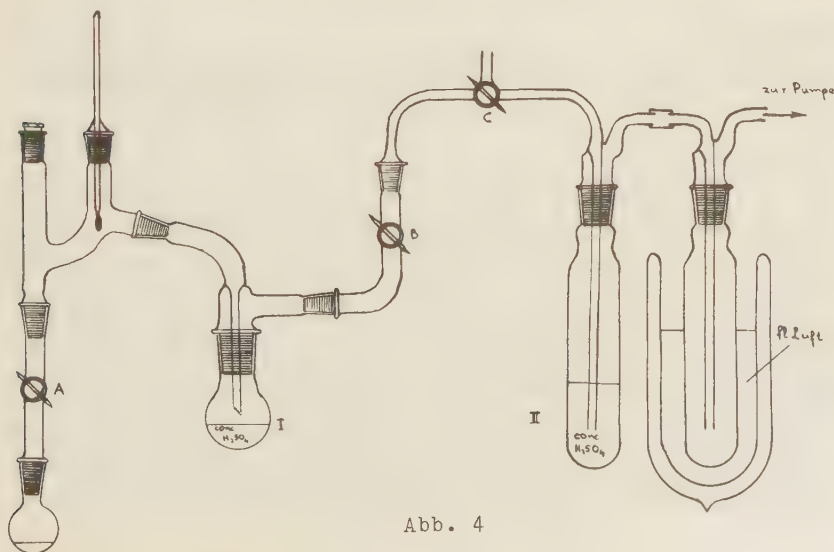


Abb. 4

In dieser Apparatur wurde in Vorlage (I) und Falle (II) konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt, welche das überdestillierte Schwefeltrioxid absorbieren sollte. Der Hahn (A) war notwendig, um den Kolbeninhalt, ohne das Reaktionsprodukt mit Luftfeuchtigkeit in Berührung zu bringen, wiegen zu können. Der Hahn (B) sorgte dafür, daß die Apparatur über Nacht unter Vakuum blieb; der Dreiweghahn (C) schließlich diente zur Belüftung der Apparatur. Nach 20 Stunden erreichte das Reaktionsprodukt ein fast konstantes Gewicht (15 mg-Gewichtsabnahme in 6 Stunden). Es blieb ein durchsichtiges, klares, zähflüssiges "Öl" zurück, das 3,09 g (38,6 mMol) Schwefeltrioxid enthielt.

Ergebnis:

Die Substanz hat nach der Reaktion eine Zusammensetzung von

$$\underline{58,86 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{41,14 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

berechnet aus der Gewichtszunahme der eingesetzten Phosphorsäure.

Die analytische Bestimmung ergab

$$\underline{58,46 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{41,30 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}.$$

Diese Werte entsprechen einem Molverhältnis von

$$\underline{\underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,73 \text{ SO}_3}}$$

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von krist. Orthophosphorsäure mit flüssigem Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:6,24.

Durchführung:

Zu 2,1 g (21,4 mMol) krist. Orthophosphorsäure kondensierte man 10,7 g (133,7 mMol) Schwefeltrioxid. In exothermer Reaktion bildete sich wieder ein "Öl". An der Oberfläche des "Öls" blieb wenig flüssiges Schwefeltrioxid unverändert zurück. Nach einiger Zeit erstarrte das Schwefeltrioxid teilweise. Um das feste Schwefeltrioxid wieder zu verflüssigen und eventuell ein homogenes Produkt zu bekommen, wurde die Substanz zwei Stunden lang bei 60°C bis 70°C und unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluss gekocht. Sie war jedoch nicht homogen geworden. Nachdem die Substanz über Nacht im Thermostaten bei 32°C aufbewahrt worden

war, wurde das überschüssige Schwefeltrioxid im Ölpumpenvakuum bei ca. 75°C und 1 Torr abgezogen (siehe Abbildung 4, S. 47). Nach 20 Stunden schien das Produkt konstantes Gewicht zu erreichen (10 mg Gewichtsabnahme in 9 Stunden). Es blieb eine homogene, durchsichtige, klare, ölige Substanz zurück, die bis auf -20°C abgekühlt werden konnte, ohne zu erstarren. Von den eingesetzten 10,7 g Schwefeltrioxid enthielt die Substanz schließlich nur noch 2,1 g (26,2 mMol) SO₃.

Ergebnis:

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes, berechnet aus der Gewichtszunahme der eingesetzten Phosphorsäure, lag bei

$$\underline{50 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{50 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

entsprechend einem Molverhältnis von

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,22 \text{ SO}_3}$$

Die quantitative Sulfat- und Phosphat-Bestimmung ergibt:

$$\underline{48,63 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{48,59 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

Aus den obigen Werten läßt sich für das Reaktionsprodukt folgendes Molverhältnis berechnen:

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,23 \text{ SO}_3}$$

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Orthophosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 16,8.

Durchführung:

Man ließ auf 2,3 g (23,5 mMol) krist. Orthophosphorsäure 31,5 g (393,7 mMol) Schwefeltrioxid kondensieren. In exothermer Reaktion bildete sich wieder eine ölige Substanz. Oberhalb des "Öls" bildete sich eine zweite, wasserklare Phase; es war selbst bei kräftigem Schütteln nicht möglich, eine homogene Phase zu erhalten. Nach einiger Zeit erstarrte die obere Schicht unter Bildung schöner farbloser Nadeln von Schwefeltrioxid. Nach zweistündigem Rückflusskochen bei 60°C bis 70°C unter Feuchtigkeitsausschluß wurde das Schwefeltrioxid wieder in flüssige Form gebracht und im Reaktionskolben (um die Wiedererstarrung zu verhindern) in einem Thermostaten bei 32°C aufbewahrt. Das über-

schüssige Schwefeltrioxid wurde im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur und 1 Torr abgezogen (siehe Abb. 4 S.47). Nach 10 Stunden war die Schwefeltrioxid-Phase verschwunden. Man zog noch weitere 12 Stunden im Vakuum und bei Zimmertemperatur ab. Es blieb eine homogene, klare, durchsichtige, ölige Substanz zurück, die 3,65 g (45,6 mMol) Schwefeltrioxid enthielt.

Ergebnis:

Nach der Umsetzung ergab sich für die Substanz eine Zusammensetzung von

$$\underline{61,35 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{38,65 \% \text{ H}_3\text{PO}_4},$$

berechnet aus der Gewichtszunahme der eingesetzten Phosphorsäure. Die quantitative Sulfat- und Phosphat-Bestimmung, die

$$\underline{61,33 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{38,68 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

ergab, zeigt eine gute Übereinstimmung mit den obigen Werten. Das Reaktionsprodukt besitzt folgendes Molverhältnis:

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,94 \text{ SO}_3}$$

Versuch 14

Zweck: Wiederholung des Versuches 13, wobei die zwei Reaktionspartner in einem Molverhältnis 1 : 49 zur Reaktion gebracht wurden.

Durchführung:

Man ließ 1,9 g (19,4 mMol) krist. Orthophosphorsäure mit 76,0 g (950 mMol) Schwefeltrioxid reagieren. Es ließen sich die gleichen Beobachtungen wie bei Versuch 13 machen. Man arbeitete das Reaktionsprodukt gemäß Versuch 13 auf. Es blieb wieder eine ölige Substanz zurück, die 3,1 g (38,7 mMol) Schwefeltrioxid enthielt.

Ergebnis:

Aus der Gewichtszunahme der eingesetzten Phosphorsäure ergibt sich für die Substanz eine Zusammensetzung von

$$\underline{62 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{38 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

oder ein Molverhältnis von

$$\underline{\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,99 \text{ SO}_3}$$

III. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Versuch 15

Zweck: Umsetzung von überschüssiger orthophosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid.

Durchführung:

Mit Hilfe eines durch konzentrierte Schwefelsäure und über Phosphorpentoxid getrockneten Stickstoffstromes wurde eine abgewogene Menge, nämlich 6,67 g (83,4 mMol) Schwefeltrioxid in einen Kolben übergeführt, der 6,84 g (83,4 mMol) phosphorige Säure enthielt (bei Zimmertemperatur). Es war eine exotherme Reaktion und eine Gasentwicklung zu beobachten. Das entstandene Gas wurde in einer Falle bei -78°C aufgefangen und mit KI-Stärke-Papier bzw. am Geruch als Schwefeldioxid erkannt. Das milchige, ölige, leichtflüssige Reaktionsprodukt wurde an das Vakuum angeschlossen, um das restliche Schwefeldioxid zu entfernen. Hierbei schied sich elementarer Schwefel ab. Beim Versetzen des "Öls" mit Wasser konnte ein deutlicher Geruch von Schwefelwasserstoff festgestellt werden.

Ergebnis:

Die phosphorige Säure reduziert Schwefeltrioxid zu Schwefeldioxid, Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Versuch 16

Zweck: Umsetzung von überschüssigem Schwefeltrioxid mit phosphoriger Säure.

Durchführung:

In eine Falle, die 12 g (150 mMol) flüssiges Schwefeltrioxid enthielt, wurden bei Zimmertemperatur allmählich 1,6 g (19,5 mMol) phosphorige Säure hinzugegeben. Es ließ sich eine sehr starke exotherme Reaktion feststellen, die unter Rauchentwicklung und heftigem Aufsieden ablief. Sofort nach Zugabe der phosphorigen Säure färbte sich die Reaktionsmischung gelb; die Gelbfärbung schlug augenblicklich nach blaugrün um. Das entstandene Reaktionsprodukt war zähflüssig. Der Reaktionsablauf war auch dann derselbe, wenn beide Partner in fester Form umgesetzt wur-

den. Die Wiederholung des Versuches bei tiefer Temperatur zeigte, daß bei -40°C und bei -20°C noch keine Reaktion stattfand. Phosphorige Säure setzte sich erst bei 0°C mit festem Schwefeltrioxid um. Daß dabei die phosphorige Säure quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert wurde, konnte dadurch bewiesen werden, daß in bicarbonatalkalischem Medium kein Jodverbrauch festzustellen war.

Ergebnis:

Bei Temperaturen oberhalb 0°C reduziert phosphorige Säure Schwefeltrioxid zu Schwefel, der mit überschüssigem Schwefeltrioxid zum blaugrünen Dischwefeltrioxid weiterreagiert.

IV. Untersuchung des Verhaltens von orthophosphoriger Säure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung.

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid (in Schwefeldioxid gelöst) (Molverhältnis 1 : 6)

Durchführung:

Zu einer Lösung von 5,85 g (73,1 mMol) Schwefeltrioxid in 100 ml Schwefeldioxid, die sich in einer Zweihalsfalle befand, wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 1 g (12,2 mMol) feste phosphorige Säure gegeben. Bei einer Temperatur von -25°C war keine Reaktion zu beobachten. Erst beim Siedepunkt von Schwefeldioxid, also bei -10°C , kam die Reaktion allmählich in Gang. Dies äußerte sich darin, daß von der phosphorigen Säure aus, die ursprünglich unverändert am Boden der Falle lag, allmählich Gasbläschen aufstiegen. Die feste phosphorige Säure verschwand langsam, und an ihrer Stelle bildete sich nach und nach eine ölige Substanz. Nach 1 1/2 Stunden war die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Es blieb eine gelbe, klare und ölige Substanz zurück. Die letzten Reste des Schwefeldioxids wurden im Ölpumpenvakuum (1 Torr und Zimmertemperatur) abgezogen. Nachdem das Reaktionsprodukt zehn Stunden lang im Ölpumpenvakuum gehalten wurde, um vom Lösungsmittel und vom überschüssigen Schwefeltrioxid abzutrennen, ließen sich an dem gewonnenen "Öl" folgende Beobachtungen machen:

- a) Das in Wasser sehr gut lösliche Reaktionsprodukt reagierte stark sauer.
- b) Die Lösung verbrauchte weder im sauren, noch im bicarbonat-alkalischen Medium Jod.
- c) In der wässrigen Lösung konnten Sulfat und Phosphat qualitativ nachgewiesen werden.
- d) Die quantitative Bestimmung von Sulfat³⁾ und Phosphat²⁾ ergab folgende Werte:

$$\underline{57,78 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{35,54 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

Ergebnis:

Phosphorige Säure reagiert unter den gegebenen Bedingungen mit Schwefeltrioxid unter Bildung einer öligen, zähflüssigen Substanz mit der Zusammensetzung



Versuch 18

Zweck: Untersuchung der Abhängigkeit der Zusammensetzung des phosphorigen Säure-Schwefeltrioxid-Reaktionsproduktes von der Zeit, in der das überschüssige Schwefeltrioxid und die Reste des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen werden, wobei die beiden Reaktionspartner im Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 4$ umgesetzt wurden.

Durchführung:

Wie in Versuch 17 wurden 5,24 g (65,5 mMol) Schwefeltrioxid und 1,34 g (16,3 mMol) phosphorige Säure zur Reaktion gebracht. Man konnte dabei die gleichen Beobachtungen anstellen. Die Absaugzeit von Schwefeldioxid und überschüssigem Schwefeltrioxid am Ölpumpenvakuum wurde auf 23 Stunden ausgedehnt. Die Analyse erfolgte durch potentiometrische Titration (siehe Seite 34). Die Auswertung der Analyse ergab

$$\underline{52,54 \% \text{ SO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{34,76 \% \text{ H}_3\text{PO}_4}$$

Zwei gravimetrische Vergleichsbestimmungen zeigten durchschnittlich

$$\underline{52,40 \% \text{ SO}_3}$$

Ergebnis:

Die Zusammensetzung des längere Zeit unter Vakuum gehaltenen Reaktionsproduktes ist



Versuch 19

Zweck: Wiederholung der Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 3.

Durchführung:

In analoger Weise wie bei Versuch 17 wurden 4,9 g (61,2 mMol) Schwefeltrioxid und 1,67 g (20,4 mMol) phosphorige Säure umgesetzt. Die Absaugzeit im Ölpumpenvakuum betrug 20 Stunden. Die Auswertung der potentiometrischen Titration (siehe Seite 34) ergab folgende Werte:

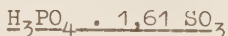


Zwei gravimetrische Vergleichsbestimmungen zeigten durchschnittlich



Ergebnis:

Die Zusammensetzung des öligen Reaktionsproduktes ist im vorliegenden Falle:



Versuch 20

Zweck: Wiederholung der Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 2.

Durchführung:

In analoger Weise wie bei Versuch 17 wurden 3,4 g (42,5 mMol) Schwefeltrioxid und 1,74 g (21,2 mMol) phosphorige Säure zur Reaktion gebracht. Die Zeit, in der das Reaktionsprodukt im Vakuum gehalten wurde, betrug 20 Stunden. Die Auswertung der Analyse, die nach dem potentiometrischen Titrationsverfahren durchgeführt wurde, ergab



Zwei gravimetrische Vergleichsbestimmungen ergaben durchschnittlich

$$\underline{42,00 \% \text{ SO}_3}$$

Ergebnis:

Die Zusammensetzung des öligen Reaktionsproduktes ist im vorliegenden Falle

$$\underline{1,01 \text{ H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3}$$

Versuch 21

Zweck: Wiederholung der Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 5, wobei die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von der Absaugzeit überprüft wird.

Durchführung:

In analoger Weise zu Versuch 17 wurden 8,15 g (101,9 mMol) Schwefeltrioxid und 1,67 g (20,4 mMol) phosphorige Säure zur Reaktion gebracht. Es konnten die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Das Reaktionsprodukt wurde 42 Stunden bei Zimmertemperatur an das Ölpumpenvakuum angeschlossen und dann analysiert. Eine weitere Analyse erfolgte nach nochmaliger 23-stündiger Vakuumbehandlung bei Zimmertemperatur. Anschließend wurde die Substanz bei 50° bis 60°C an das Ölpumpenvakuum angeschlossen und nach 16 Stunden nochmals analysiert. Die Auswertung der Analysenergebnisse ergaben:

<u>Nach 42 Stunden:</u>	<u>57,01 % SO₃</u>	und	<u>38,23 % H₃PO₄</u>
<u>Nach 65 Stunden:</u>	<u>53,94 % SO₃</u>	und	<u>41,12 % H₃PO₄</u>
<u>Nach 81 Stunden:</u>	<u>51,06 % SO₃</u>	und	<u>43,26 % H₃PO₄</u>

Ergebnis:

Das ölige Reaktionsprodukt gibt im Vakuum langsam Schwefeltrioxid ab.

Versuch 22

Zweck: Wiederholung der Umsetzung von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung:

Entsprechend Versuch 17 wurden 1,75 g (21,9 mMol) Schwefeltrioxid und 1,78 g (21,7 mMol) phosphorige Säure zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verlief wieder bei -10°C . Es setzte sich allmählich eine ölige Phase ab, die aber im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen nicht mehr völlig klar war. Es war ein sehr feiner Niederschlag zu beobachten. Nachdem das Reaktionsprodukt 12 Stunden im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur vom Lösungsmittel befreit wurde, war keine Schwefeldioxid-Entwicklung mehr festzustellen. Das Reaktionsprodukt wurde 2 Tage unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es entwickelte sich jedoch erneut Schwefeldioxid. Es war deshalb notwendig, das Reaktionsprodukt wieder an das Ölpumpenvakuum anzuschließen. Nach 8 Stunden wurde analysiert. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- a) Die wässrige Lösung verbrauchte im sauren Medium kein Jod.
- b) Die bicarbonat-alkalische, wässrige Lösung zeigte einen deutlichen Jodverbrauch.
- c) Mit Bariumchloridlösung bildete sich im sauren Medium ein Niederschlag (BaSO_4).
- d) Die quantitative Bestimmung von phosphoriger Säure ⁵⁾ und Schwefeltrioxid ³⁾ ergab folgende Werte:

$$\underline{28,83 \% \text{H}_3\text{PO}_3} \quad \text{und} \quad \underline{28,79 \% \text{SO}_2}$$

Ergebnis:

Das Schwefeltrioxid oxydiert unter diesen Bedingungen die phosphorige Säure nicht quantitativ zu Phosphorsäure.

Versuch 23

Zweck: Untersuchung der in Versuch 22 beschriebenen Reaktion auf Reproduzierbarkeit und Abhängigkeit von der Temperatur.

Durchführung:

2,43 g (30,4 mMol) Schwefeltrioxid wurden mit 2,49 g (30,4 mMol) phosphoriger Säure umgesetzt. Bei der Reaktion konnten die gleichen Beobachtungen wie in Versuch 22 angestellt werden. Die Reste des Lösungsmittels wurden im Ölpumpenvakuum bei 60°C abgezogen. Nach 40 Stunden wurde analysiert. Man erhielt folgende Werte:

26,34 % H_3PO_3 und 26,00 % SO_3

Ergebnis:

Durch diesen Versuch kann bestätigt werden, daß die Reaktion von phosphoriger Säure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1 nicht quantitativ abläuft.

Versuch 24

Zweck: Untersuchung der oxydierenden Wirkung eines Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Adduktes gegenüber phosphoriger Säure.

Durchführung:

4,82 g (60,2 mMol) Schwefeltrioxid wurden zu 5,9 g (60,2 mMol) Phosphorsäure unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert. Das gebildete, klare, ölige Reaktionsprodukt wurde 12 Stunden im Ölpumpenvakuum gehalten. Die quantitative Analyse des verbliebenen "Öls", die mit Hilfe der potentiometrischen Titration durchgeführt wurde, ergab folgende Werte:

41,75 % SO_3 und 52,85 % H_3PO_4

Aus diesen Werten läßt sich die Zusammensetzung

1,03 H_3PO_4 : SO_3

errechnen. 6,2 g (34,2 mMol) des dargestellten Produktes wurden mit 2,65 g (32,3 mMol) fester phosphoriger Säure versetzt, entsprechend einem Molverhältnis H_3PO_3 : SO_3 = 1 : 1. Bei Normaldruck und Zimmertemperatur war keine Reaktion zu beobachten; die phosphorige Säure blieb im "Öl" ungelöst. Erst beim Anschließen an das Ölpumpenvakuum entwickelte sich ein Gas, welches in einer angeschlossenen Falle, die mit flüssiger Luft gekühlt war, kondensiert wurde. Dieses Gas konnte als Schwefeldioxid identifiziert werden. Nach etwa 15 Minuten kam die Gasentwicklung zum Stillstand. Die phosphorige Säure hatte sich inzwischen völlig im "Öl" gelöst. Es entstand eine ganz klare Substanz. Beim Schütteln des Reaktionsgefäßes entwickelte sich erneut ein Gas. Mit Hilfe eines Magnetrührers wurde deshalb das Reaktionsprodukt ständig gerührt und 21 Stunden lang alles Flüchtige bei 60°C bis 70°C im Vakuum abgezogen. Dann wurde erstmals analysiert. Nachdem das Reaktionsprodukt für weitere 20 Stunden an

das Olpumpenvakuum bei 60°C bis 70°C angeschlossen wurde, wurde erneut analysiert. Man erhielt folgende Werte:

Nach 21 Stunden: 21,57 % SO₃ und 21,38 % H₃PO₃

Nach 41 Stunden: 20,98 % SO₃ und 20,08 % H₃PO₃

Ergebnis:

Die phosphorige Säure wird von Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt nicht quantitativ oxydiert.

V. Untersuchung der sulfonierenden Wirkung der dargestellten Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte

Versuch 25

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung des H₃PO₄ · 2SO₃-Adduktes gegenüber Benzol, wobei das Molverhältnis C₆H₆ : SO₃ = 1 : 2 vorliegt.

Durchführung:

Zu 25,8 g (100 mmol) H₃PO₄ · 2SO₃-Addukt wurden allmählich unter Eiskühlung 7,8 g (100 mmol) Benzol gegeben. Es fand eine exotherme Reaktion statt. Nach einiger Zeit konnte man keinen Geruch nach Benzol mehr wahrnehmen. Das zähflüssige braune Reaktionsprodukt wurde im Olpumpenvakuum destilliert; die Hauptmenge ging bei 151-160°C/2mm Hg über. Das dickflüssige farblose Destillat wurde nach Abkühlung fest. Es stellte eine farblose, sehr hygroskopische Substanz dar, die noch wasserlösliches Sulfat, aber kein Phosphat enthielt. Um die Substanz von Schwefelsäure zu befreien, wurde das Destillat geschmolzen und in eine kalte gesättigte Natriumchlorid-Lösung eingetragen. Es bildete sich ein farbloser kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Die kristalline Substanz war nach zweimaligem Umkristallisieren vollkommen sulfatfrei. Die quantitative Sulfatbestimmung, die nach dem B. WURZSCHMITT-Aufschluss⁴⁰⁾ erfolgte, ergab 44,73 % SO₃. Der theoretische Wert des benzolsulfonsauren Natriums liegt bei 44,44 % SO₃. Die Ausbeute betrug ca. 60 % reines benzolsulfonsaures Natrium, bezogen auf die eingesetzte Menge Benzol. Das gleiche Ergebnis erhielt man, wenn man Benzol vorlegte und die berechnete Menge an H₃PO₄ · 2SO₃-Addukt hinzugab.

Ergebnis:

Das $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ - Addukt wirkt auf Benzol sulfonierend unter Bildung von Benzolsulfonsäure.

Versuch 26

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ -Addukt gegenüber Benzol, wobei das Molverhältnis C_6H_6 : $\text{SO}_3 = 1 : 1$ vorliegt.

Durchführung:

Zu vorgelegten 5 g (64,1 mMol) Benzol wurden unter Eiskühlung 11,4 g (64 mMol) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt gegeben. Es fand eine im Vergleich zu Versuch 25 weniger exotherme Reaktion statt. Nachdem der Benzolgeruch verschwunden war, wurde das zähflüssige, hellbraune Reaktionsprodukt mit einer kalten gesättigten Natriumchlorid-Lösung versetzt. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit absolutem Alkohol im Soxhlet extrahiert. Der Extrakt wurde eingeeengt und der feste Rückstand zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es blieb eine farblose, kristalline Substanz zurück, die sowohl sulfat-als auch phosphatfrei war. Die quantitative Sulfatbestimmung, die nach dem B.WURZSCHMITT-Aufschluß⁴⁰⁾ erfolgte, ergab 44,38 % SO_3 . Das stimmt mit dem für benzolsulfonsaures Natrium theoretisch errechneten Wert von 44,44 % SO_3 gut überein. Die Ausbeute betrug in diesem Falle ca. 60 %, bezogen auf die eingesetzte Menge Schwefeltrioxid.

Ergebnis:

Auch das $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt wirkt auf Benzol sulfonierend.

Versuch 27

Zweck: Darstellung von Benzolsulfonsäure-Anhydrid als weiterer Beweis für die sulfonierende Wirkung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt auf Benzol.

Durchführung:

10 g (128,2 mMol) Benzol und 22,8 g (128,1 mMol) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt wurden, wie schon beschrieben, umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die entstandene zähflüssige, ölige Substanz mit überschüssigem Phosphorpentoxid versetzt und die Mischung

im Ölpumpenvakuum destilliert. Das farblose Destillat wurde bei Zimmertemperatur fest. Im geschlossenen Rohr zeigte das Destillat einen Schmelzpunkt von 90°C , der mit dem angegebenen Schmelzpunkt für Benzolsulfonsäure-Anhydrid von $90-91^{\circ}\text{C}$ übereinstimmt. Auch andere beschriebene Eigenschaften von Benzolsulfonsäure-Anhydrid, wie z.B. die Löslichkeit in Benzol, Chloroform, warmen Äther usw. wurden bestätigt. Die quantitative Sulfatbestimmung nach B. WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ ergab 42,82 % SO_2 , das mit dem berechneten Wert von 42,95 % SO_2 für Benzolsulfonsäure-Anhydrid übereinstimmt.

Ergebnis:

Die sulfonierende Wirkung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt gegenüber Benzol wird auch durch die Benzolsulfonsäure-Anhydrid-Bildung bestätigt.

Versuch 28

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt gegenüber Phenol bei einem Molverhältnis von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{SO}_3$ wie 1 : 1.

Durchführung:

Zu 5,9 g (62,7 mmol) frisch destilliertem Phenol wurden unter Eiskühlung und starkem Rühren 11,2 g (62,9 mmol) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt gegeben. Es bildete sich eine zähflüssige, ölige Substanz, die nicht mehr nach Phenol roch. Das Reaktionsprodukt wurde mit einer kalten gesättigten Natriumchlorid-Lösung versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt ein weisses Pulver, das sehr gut wasserlöslich war. Die wässrige Lösung war sulfat-, chlorid- und phosphatfrei. Auf Grund der quantitativen Sulfatbestimmung nach B. WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ wurde diese Substanz als phenolsulfonsaures Natrium charakterisiert (gefunden: 41,1 % SO_3 , berechnet: 40,82 % SO_3).

Ergebnis:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt wirkt auf Phenol unter Bildung von Phenolsulfonsäure sulfonierend.

Versuch 29

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt auf Phenol bei einem Molverhältnis von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{SO}_3$ wie 1 : 2.

Durchführung:

3,15 g (33,5 mMol) Phenol wurden mit 8,64 g (33,5 mMol) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ - Addukt analog Versuch 28 umgesetzt. Die erhaltene zähflüssige, ölige Substanz wurde zu einer kalten gesättigten Natriumchlorid-Lösung unter Eiskühlung zugetropft. Es fiel ein weißer kristalliner Niederschlag aus, der nicht wie bisher aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden konnte; der Niederschlag wurde als Kochsalz identifiziert. Das gleiche Ergebnis erhielt man, wenn man $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt mit Phenol im Molverhältnis $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{SO}_3 = 1 : 2$ umsetzte. Versuche, den Methylester der wohl entstandenen Phenolsulfonsäure darzustellen, schlugen fehl. Mit Dimethylsulfat bildete sich eine Substanz mit esterartigem Geruch und hohem Siedepunkt (über $200^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$); bei dieser hohen Temperatur trat aber bereits Zersetzung ein. Auch mit Diazomethan war keine Esterbildung möglich, weil sich das Diazomethan im vorliegenden sauren Medium sofort zersetzte.

Ergebnis:

Bei Umsetzung von Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt mit Phenol im Molverhältnis $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{SO}_3 = 1 : 2$ bildet sich eine nicht isolierbare Substanz.

Versuch 30

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ -Addukt gegenüber Benzoesäure.

Durchführung:

5 g (40,9 mMol) frisch destillierte Benzoesäure wurden mit 7,3g (41,0 mMol) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt langsam auf 200°C erhitzt und 5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das entstandene dunkelbraune, teilweise feste Reaktionsprodukt wurde auf 20 g Eis gegeben und die Lösung mit 50 ml kochender gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt. Beim Erkalten fiel eine hellbraune kristalline Substanz aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Natriumchlorid-Lösung, wobei der Gehalt an Natriumchlorid

immer weniger wurde, erhielt man farblose glänzende Nadeln, die auf Grund der quantitativen Sulfatbestimmung (gefunden: 35,75 % SO₃, berechnet: 35,72 % SO₃) nach B. WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ als saures Natriumsalz der Sulfobenzoesäure identifiziert wurden. Auch bei der Umsetzung von H₃PO₄ · SO₃ - Addukt mit Benzoesäure im Molverhältnis C₆H₅COOH : SO₃ = 1 : 2 bildete sich 3-Sulfobenzoesäure.

Ergebnis:

H₃PO₄ · SO₃ - Addukt wirkt auf Benzoesäure unter Bildung von 3-Sulfobenzoesäure sulfonierend.

Versuch 31

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von H₃PO₄ · 2SO₃ Addukt gegenüber Benzoesäure.

Durchführung:

5 g (40,9 mMol) Benzoesäure wurden mit 11,6 g (45 mMol) H₃PO₄ · 2SO₃-Addukt langsam auf 250°C erhitzt (Molverhältnis C₆H₅COOH : SO₃ = 1 : 2). Nach 5 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen und das Reaktionsprodukt analog Versuch 30 aufgearbeitet. Die erhaltene Substanz wurde auf Grund der quantitativen Sulfatbestimmung nach B. WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ (gefunden: 48,88 % SO₃, berechnet: 49,08 % SO₃) als das Dinatriumsalz der Benzoesäure - 3,5 - Disulfonsäure identifiziert.

Ergebnis:

Mit H₃PO₄ · 2SO₃ - Addukt ist es möglich, den aromatischen Kern unter den angegebenen Bedingungen zweimal zu sulfonieren.

Versuch 32

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von H₃PO₄ · SO₃-Addukt gegenüber Thiophenol.

Durchführung:

Zu 1,1 g (10 mMol) Thiophenol wurden unter kräftigem Rühren bei -30°C 1,78 g (10 mMol) Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt zutropft. Die Reaktion verlief momentan und es bildete sich ein rötlich-gelbes Produkt. Um die hydrolytische Spaltung der gebildeten Phenylthioschwefelsäure im sauren Medium zu vermeiden, wurde nach Beendigung des Zutropfens des Phosphorsäure-Schwefel-

trioxid-Adduktes eine stöchiometrische Menge an Kaliumalkoholat in Alkohol (1,56 g (39,9 mMol) Kalium wurden in ca. 75 ml absolutem Alkohol gelöst) zugegeben, das Kaliumsalz der Phenylthioschwefelsäure dargestellt und die entstandene Phosphorsäure neutralisiert. Ein Teil des öligen zähen, gelben Produktes löste sich in Alkohol und es blieb ein weißes Pulver zurück. Die Lösung war alkalisch. Die abfiltrierte weiße Substanz löste sich leicht in Wasser, reagierte sauer und konnte als saures Kaliumphosphat identifiziert werden. Versuche, aus der alkalischen Alkohollösung ein Kaliumsalz der Phenylthioschwefelsäure zu erhalten, verliefen erfolglos. Statt dessen wurde nur ein ganzes Spektrum möglicher Schwefelverbindungen erhalten, die nicht weiter isoliert und charakterisiert wurden. Dieses Ergebnis war wegen der Hydrolysenempfindlichkeit der Phenylthioschwefelsäure gegenüber Alkalien nicht überraschend.

Ergebnis:

Bei diesen Bedingungen ist eine Isolierung der Phenylthioschwefelsäure nicht möglich.

Versuch 33

Zweck: Untersuchung der sulfonierenden Wirkung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3^-$ -Addukt gegenüber Hexan.

Durchführung:

Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt wurde zu Hexan gegeben. Die Reaktion setzte bei ungefähr 60°C ein. Es entwickelte sich Schwefeldioxid, das mit Jodstärkepapier nachgewiesen wurde (Geruch). Das Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt wirkte oxydierend auf Hexan. Es trat zunächst Dehydrierung zu einem Olefin ein, das dann wahrscheinlich im weiteren Verlauf der Reaktion in ein Alkylsulfonsäurephosphat übergeführt wurde.

Ergebnis:

Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt wirkt auf Hexan oxydierend.

Versuch 34

Zweck: Umsetzung von Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt mit Pyridin.

Durchführung:

Pyridin wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt hinzu gegeben. Es bildete sich ein amorpher, gelblicher Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde nach P. BAUMGARTEN ³⁹⁾ unter Kühlung mit Natronlauge versetzt und nach einiger Zeit Aniliniumchlorid zugegeben, wobei sich das gelblich rote Glutacondialdehyd-dianyl bildete, bewiesen durch die Bildung des Pyridin-Schwefeltrioxid-Adduktes. In einem weiteren Versuch wurde Pyridin in Wasser gelöst und bei -30°C Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt dazugegeben. Es fiel eine farblose kristalline Substanz aus, die sofort abfiltriert wurde und wie im Versuch 33 als Pyridin-Schwefeltrioxid-Addukt nachgewiesen werden konnte.

Ergebnis:

Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt reagiert mit Pyridin unter Bildung eines Pyridin-Schwefeltrioxid-Adduktes.

Versuch 35

Zweck: Umsetzung von Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt mit Dioxan.

Durchführung:

In einer Vorprobe, bei der wasserfreies Dioxan mit Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt umgesetzt wurde, erwärmte sich die Mischung unter Bildung eines Niederschlages. Wird wasserfreie Phosphorsäure in Dioxan gelöst, so ist kein Wärmeeffekt zu beobachten. 0,88 g (10 mMol) absolutes Dioxan wurden, mit 3 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff vermischt, vorgelegt. Hierzu wurden 3,56 g (20 mMol) Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt unter Rühren und Kühlen zugetropft. Die Lösung wurde gelb und es schied sich ein gelbliches, zähes Produkt ab. Versuche, das sehr empfindliche Dioxan-Schwefeltrioxid-Addukt zu isolieren, schlugen fehl. Es war auch nicht Ziel der Umsetzung, ein reines Dioxan-Schwefeltrioxid-Addukt zu isolieren, da dieses auf anderem Wege einfacher (und eindeutiger) erhalten wird.

Ergebnis:

Auf Grund des starken Wärmeeffektes und des ausgefallenen festen Produktes ist anzunehmen, daß Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt Schwefeltrioxid auf Dioxan überträgt.

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt mit Chlorwasserstoffgas.

Durchführung:

In vorgelegte 17,8 g (100 mMol) Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt wurde unter Feuchtigkeitsausschluß über konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es war keine merkliche Reaktionswärme festzustellen. Nach vierstündigem Chlorwasserstoffgas-Einleiten lösten sich lediglich 1,2 g HCl (32,9 mMol) im öligen Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt. Das Reaktionsprodukt wurde 6 Stunden bei 40°C an das Ölpumpenvakuum angeschlossen. Danach war das Produkt vollkommen chlorwasserstoff-frei und wog 17,6 g. Das Destillat war Chlorwasserstoff.

Ergebnis:

Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukt reagiert nicht mit trockenem Chlorwasserstoffgas; es bildet sich nur eine Lösung von Chlorwasserstoff in $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$.

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit 100 %-iger Orthophosphorsäure.

Durchführung:

1,96 g (20 mMol) wasserfreie Orthophosphorsäure wurden mit 2,35g (20 mMol) 99 %-iger Chlorschwefelsäure bei 50°C unter Stickstoffeinleitung einen Tag lang umgesetzt. Der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff wurde in einer Volhard-Vorlage absorbiert und nach beendigter Reaktion gegen 1/10 n Natronlauge titriert. Die Lösung wurde auf 500 ml aufgefüllt, je 25 ml entnommen und mit Methylrot als Indikator mit Natronlauge titriert. Es wurden durchschnittlich 9,95 ml 1/10 n Natronlauge verbraucht. Theoretisch wären 10 ml 1/10 n NaOH zu erwarten gewesen.

Ergebnis:

Chlorschwefelsäure setzt sich quantitativ mit wasserfreier Phosphorsäure unter Bildung des Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Adduktes um. Diese Reaktion stellt eine weitere Darstellungsmethode für $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{SO}_3$ - Addukt dar.

Versuch 38

Zweck: Umsetzung von $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ -Addukt mit Chlorwasserstoffgas.

Durchführung:

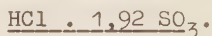
Zu vorgelegten 17,8 g (69 mMol) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ -Addukt wurde unter Feuchtigkeitsausschluß über konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es fand eine sehr stark exotherme Reaktion statt. Nach Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde noch weitere 4 Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das entstandene Produkt war im Gegensatz zum $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ - Addukt sehr leichtflüssig, rauchte an der Luft nicht mehr so stark und hatte 5 g (137,1 mMol) Chlorwasserstoff absorbiert, pro Mol Schwefeltrioxid also 1 Mol Chlorwasserstoff. Im Ölpumpenvakuum ließ sich zuerst reiner Chlorwasserstoff abziehen, anschließend destillierte eine farblose flüssige Substanz über ($22^\circ\text{--}26^\circ\text{C}/1,5\text{mmHg}$). Nach drei Stunden war die Destillation beendet. Der Rückstand (12,1 g) war vollkommen chloridfrei und enthielt nur Phosphorsäure und Schwefeltrioxid. Der Rückstand hatte die Zusammensetzung:



Die Analyse des Destillats ⁵³⁾ ergab

18,66 % HCl und 78,78 % SO_3 ,

was zu folgender Zusammensetzung führte:



Ergebnis:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ - Addukt überträgt an Chlorwasserstoff Schwefeltrioxid.

VI. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

Versuch 39

Zweck: Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit überschüssigem Schwefeltrioxid in Frigen (Molverhältnis 1 : 9,4).

Durchführung:

4,15 g (23,8 mMol) Monophenylphosphorsäure wurden in 50 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem und destilliertem Frigen suspendiert. Dazu wurde unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von Schwefeltrioxid in Frigen (SO_3 - Gehalt = 18 g = 225 mMol) eindestilliert. Bei 0°C schieden sich farblose, ölige Tröpfchen ab, die sich im Laufe der Zeit am Boden des Gefäßes sammelten. Am nächsten Tag hatten sich zwei Phasen gebildet, eine farblose leicht flüssige Lösungsmittelphase und eine zähflüssige, ölige, hellbraune Flüssigkeit. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert worden war, blieb eine ölige Substanz zurück, die an der Luft rauchte (überschüssiges SO_3). Das Reaktionsprodukt wurde jetzt zehn Tage lang bei 30°C an das Ölpumpenvakuum angeschlossen, um das überschüssige Schwefeltrioxid zu verdampfen. Danach rauchte die Substanz nicht mehr. Beim Kratzen mit einem Glasstab erhielt man eine hellbraune amorphe, halbfeste Masse, die äußerst hygroskopisch war. Sie wurde mit Hilfe der potentiometrischen Bestimmung analysiert (siehe Seite 35, Versuch 52). Zum Vergleich wurde auch die gravimetrische Bestimmung des wasserlöslichen Schwefeltrioxids durchgeführt. Die Auswertung der potentiometrischen Bestimmung ergab

$$\underline{47,55\% \text{ C}_6\text{H}_5\text{OPO(OH)}_2} \quad \text{und} \quad \underline{38,8\% \text{ SO}_3}.$$

Die gravimetrische Sulfat-Bestimmung ergab dagegen

$$\underline{28,2\% \text{ SO}_3}$$

Diese Differenz läßt auf eine Sulfonierung des Kerns schließen, was durch nachfolgende Versuche auch bestätigt wurde. Bei der Auswertung der potentiometrischen und gravimetrischen Bestimmung unter Berücksichtigung der Kernsulfonierung (s. Seite 37) erhält man folgende Werte:

$\underline{47,55\% \text{ C}_6\text{H}_5\text{OPO(OH)}_2}$	$\underline{28,2\% \text{ SO}_3}$	(wasserlöslich)
	$\underline{20,4\% \text{ SO}_3}$	(wasserunlöslich)

Diese Werte entsprechen einem Molverhältnis von

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO(OH)}_2 : \text{SO}_3 \quad (\text{wasserlöslich}):$$

$$\text{SO}_3 \quad (\text{wasserunlöslich}) = 1,07 : 1,38 : 1.$$

Die theoretischen Werte für das Monophenylphosphorsäure-sulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt liegen bei:

52,09 % C₆H₅OPO(OH)₂ und 23,95 % SO₃ (wasserlöslich)
23,95 % SO₃ (wasserunlöslich)

Die Wiederholung des Versuches mit verschiedenen Molverhältnissen (C₆H₅OPO(OH)₂ : SO₃ = 1 : 5, 1 : 6, 1 : 8) ergab ähnliche Resultate.

Ergebnis:

Monophenylphosphorsäure reagiert mit Schwefeltrioxid in Frigen unter Kernsulfonierung und Anlagerung von Schwefeltrioxid an die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs.

Versuch 40

Zweck: Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid (Molverhältnis 1 : 4).

Durchführung:

Zu 50 ml Schwefeltrioxid-Schwefeldioxid-Lösung (SO₃-Gehalt = 6,2 g = 77,4 mMol) wurden 3,34 g (19,2 mMol) Monophenylphosphorsäure bei -30°C gegeben. Es trat sofort eine milchige Trübung auf und im Laufe eines Tages setzte sich eine ölige, zähflüssige farblose Substanz ab. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Das zurückgebliebene "Öl" rauchte an der Luft. Nach zehntägigem Behandeln im Ölpumpenvakuum in der auf Seite Abb. 4 beschriebenen Apparatur, rauchte die Substanz nicht mehr. Beim Kratzen mit einem Glasstab erhielt man wieder die im Versuch 39 beschriebene halbfeste Substanz. Sie wurde nach dem potentiometrischen Verfahren (Seite 34) analysiert. Parallel dazu wurde auch die gravimetrische Sulfatbestimmung durchgeführt. Die Auswertung der Analyse ergab wieder die in Versuch 39 erwähnten unterschiedlichen Schwefeltrioxid Werte (potentiometrische und gravimetrische Sulfat-Bestimmung). Deshalb wurde die Auswertung der Analyse wieder unter Berücksichtigung der Kernsulfonierung durchgeführt. Man erhielt folgende Werte:

50,02 % C₆H₅OPO(OH)₂ 27,2 % SO₃ (wasserlöslich)
21,2 % SO₃ (wasserunlöslich)

Diese Werte entsprechen einem Molverhältnis von C₆H₅OPO(OH)₂ : SO₃ (wasserlöslich) : SO₃ (wasserunlöslich) = 1,08 : 1,28 : 1.

Ergebnis:

Monophenylphosphorsäure reagiert mit Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid unter Kernsulfonierung und Anlagerung von Schwefeltrioxid an die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs.

VII. Untersuchung des Verhaltens von Monophenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Versuch 41

Zweck: Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 2.

Durchführung:

Zu vorgelegten 1,74 g (10 mMol) Monophenylphosphorsäure wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 1,6 g (20 mMol) Schwefeltrioxid eindestilliert. Es fand eine starke exotherme Reaktion statt; das Reaktionsgefäß wurde deshalb mit Eiswasser gekühlt. Es bildete sich eine honigartige zähflüssige Substanz, die an der Luft stark rauchte. Nach 24 Stunden rauchte die Substanz nicht mehr. Sie war sehr gut wasserlöslich. Im Gegensatz zu den Versuchen 39 und 40 wurde sie wie folgt analysiert: ein Teil wurde nach B. WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ aufgeschlossen und analysiert; auf diese Weise wurde das gesamte Schwefeltrioxid bestimmt. Bei einer zweiten Einwaage wurde das wasserlösliche Sulfat mit Bariumchlorid ausgefällt und nach der bekannten Methode ³⁾ bestimmt. Die Auswertung der Analyse ergab

47,5 % SO₃ (gesamt) 23,7 % SO₃ (wasserlöslich)

Die theoretischen Werte für das Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt liegen bei

47,9 % SO₃ (gesamt) 23,95 % SO₃ (wasserlöslich)

Ergebnis:

Monophenylphosphorsäure reagiert mit 2 Mol Schwefeltrioxid unter Bildung von Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt.

Versuch 42

Zweck: Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung:

5 g (28,7 mMol) Monophenylphosphorsäure wurden analog Versuch 41 mit 2,3 g (28,7 mMol) Schwefeltrioxid bei 0°C umgesetzt. Es bildete sich wieder eine zähflüssige ölige hellbraune Substanz, die an der Luft nicht rauchte und gut wasserlöslich war. Nach zehntägigem Stehen der verschlossenen Substanz bei Zimmertemperatur wurde das Produkt fest (steinharte Masse). Die feste Substanz war sehr hygroskopisch und hatte im geschlossenen Rohr einen sehr scharfen Schmelzpunkt von 145°C. Die wässrige Lösung der festen Substanz enthielt nur Spuren von Sulfat. Die quantitative Sulfatbestimmung, die analog Versuch 41 nach B. WURZ-SCHMITT ⁴⁰⁾ erfolgte, ergab 33,2 % SO₃ (gesamt). Der Wert von wasserlöslichem Sulfat betrug 4,0 % SO₃. Der theoretische Wert von Monophenylphosphorsäure - Sulfonsäure liegt bei 31,5 % SO₃.

Ergebnis:

Monophenylphosphorsäure setzt sich mit einem Mol Schwefeltrioxid unter Bildung von Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure um.

Versuch 43

Zweck: Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1; Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Umsetzung und der Eigenschaften des Reaktionsproduktes.

Durchführung:

Die feste Monophenylphosphorsäure - Sulfonsäure wurde analog Versuch 42 dargestellt. Der Schmelzpunkt der festen Substanz war sehr gut reproduzierbar (145°C). Löslichkeitsversuche zur Auffindung eines geeigneten Umkristallisationsmittel schlugen fehl. Die Substanz war in absolutem Chloroform, Benzol, Äther unlöslich, in warmem absolutem Alkohol, Eisessig, Essigester, Tetrahydrofuran, Dioxan und Wasser dagegen löslich; beim Erkalten und Einengen der Lösungen bildete sich aber kein Niederschlag. Im Falle des Alkohols handelte es sich wahrscheinlich um eine Esterbildung der Säure. Es wurde versucht, diesen Ester

mit Diazomethan, Dimethylsulfat und Methanol darzustellen. Es bildete sich zwar ein Ester, der aber nicht destillierbar war. Bei $200^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$ trat Verkohlung ein. Außerdem wurde versucht, die Umsetzung zwischen Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid durch Erhitzen (60°C und 110°C) zu beschleunigen. Bei diesen Temperaturen aber trat eine Spaltung von Monophenylphosphorsäure ein. Die wässrige Lösung sowohl des bei 60°C als auch des bei 110°C erhitzten Reaktionsproduktes enthielt wasserlösliches Phosphat, jedoch kein Sulfat, was auf eine Spaltung der Monophenylphosphorsäure schließen läßt.

Ergebnis:

Die Darstellung von Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid ist reproduzierbar. Der Ester dieser Säure ist nicht isolierbar. Durch Erhitzen kann die Reaktion nicht beschleunigt werden, da sich die Monophenylphosphorsäure zersetzt.

Versuch 44

Zweck: Darstellung des Natriumsalzes der Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure für analytische Zwecke.

Durchführung:

Die Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure wurde analog Versuch 42 dargestellt. Nachdem das Reaktionsprodukt fast sulfatfrei war, wurde es in wenig Wasser gelöst und mit 40 %-iger Natronlauge bis zu p_{H} 8 neutralisiert. Dabei wurde festgestellt, daß die Substanz bei einem p_{H} von 5-7 puffert. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand dreimal mit je 20 ml absolutem Methanol geschüttelt und das Lösungsmittel jeweils im Vakuum abgezogen. Anschließend wurde das Natriumsalz bei 50°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die trockene Substanz wurde im Soxhlet mit absolutem Methanol extrahiert, die Lösung eingeengt und die ausgefallene kristalline Substanz im Vakuum getrocknet. Das auf diese Weise dargestellte Natriumsalz war weiß, kristallin und sehr gut wasserlöslich. Die wässrige Lösung war vollkommen sulfat- und phosphatfrei. Die quantitative Analyse des Natriumsalzes, bei der das Phosphat nach CARIUS ⁵⁴⁾ und das Sulfat nach WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ bestimmt wurden,

ergab folgende Werte:

24,9 % SO₃; 29,5 % PO₄⁼; 22,47 % C und 1,30 % H

Die theoretischen Werte für das Trinatriumsalz der Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure liegen bei

25,01 % SO₃; 29,67 % PO₄⁼; 22,51 % C und 1,26 % H

Ergebnis:

Die Analyse des dargestellten Trinatriumsalzes bestätigt endgültig die Bildung von Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure aus Monophenylphosphorsäure und Schwefeltrioxid.

Versuch 45

Zweck: Untersuchung des Reaktionsablaufes bei der Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung:

2 g (11,5 mMol) Monophenylphosphorsäure wurden mit 0,92 g (11,5 mMol) Schwefeltrioxid analog Versuch 42 umgesetzt. In bestimmten Zeitabständen wurde das Reaktionsprodukt auf wasserlösliches Sulfat quantitativ analysiert. Man erhielt folgende Werte:

Zeit (in Stunden)	%-Gehalt an SO ₃
0	31,2
1	11,4
24	6,4
48	5,1
72	3,2
96	3,1
168	2,7
240	2,5

Diese Werte ergaben das auf Seite 29 abgebildete Diagram (Abb.1).

Ergebnis:

Die Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid ist eine Zeitreaktion.

VIII. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid in Lösung

Versuch 46

Zweck: Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid (Molverhältnis 1 : 1).

Durchführung:

Zu ungefähr 100 ml flüssigem Schwefeldioxid wurden 2,5 g (10mmol) Diphenylphosphorsäure gegeben und 0,8 g (10 mmol) Schwefeltrioxid bei -78°C aufdestilliert. Die Diphenylphosphorsäure, die als milchige Suspension im Schwefeldioxid vorlag, reagierte sofort mit dem flüssigen Schwefeltrioxid und schied sich als gelbliches "Öl" am Boden der Kühlfalle ab. Bei allen Operationen wurde der Zutritt von Luftfeuchtigkeit vermieden. Nach einigen Stunden wurde die Kühlfalle aus dem Kühlbad herausgenommen und das Schwefeltrioxid abgezogen. Zurück blieb ein gelbliches zähes "Öl", das noch stark nach Schwefeldioxid roch. Zu dessen Entfernung wurde die Kühlfalle einen Tag an das Ölpumpenvakuum angeschlossen. Es war danach kein Schwefeldioxid mehr nachzuweisen. Es wurde versucht, die Substanz kristallin zu erhalten. Vierzehntätiges Stehen bei Zimmertemperatur und wiederholtes Kratzen ergab kein Festwerden des Produktes. Versuche zur Umkristallisation oder Umfällung des sehr hygroskopischen Produktes aus absoluten organischen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Die Substanz löste sich langsam in Dioxan und Tetrahydrofuran (nicht in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.), ließ sich aber daraus nicht wieder ausfällen. Auch Lösungsmittelgemische brachten keinen Fortschritt. Die selektive Löslichkeit in Äthern ergab sich aus der Möglichkeit der Oxoniumsalzbildung der stark sauren Substanz. Die Substanz aber rein zu erhalten, war wenig erfolgversprechend. Das Reaktionsprodukt war sehr gut wasserlöslich; die wässrige Lösung erhielt kein Sulfat, was auf eine Sulfonsäurebildung schließen läßt.

Ergebnis:

Schwefeltrioxid reagiert mit Diphenylphosphorsäure unter Kernsulfonierung.

Versuch 47

Zweck: Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid (Molverhältnis 1 : 2)

Durchführung:

2,5 g (10 mMol) Diphenylphosphorsäure wurden mit 1,6 g (20 mMol) Schwefeltrioxid gemäß Versuch 46 umgesetzt. Über Nacht wurde das Schwefeldioxid abgedampft und durch eine Bariumchlorid-Lösung geleitet, um etwa nicht umgesetztes, mit übergegangenes Schwefeltrioxid quantitativ zu bestimmen. Es bildete sich ein Niederschlag von Bariumsulfat. Dieser ergab eine Auswaage von 27,6 mg, d.h. 9,46 mg SO_3 = 0,6 %, bezogen auf die Einwaage an Schwefeltrioxid, ein Wert, der vernachlässigt werden kann. Nach Abdampfen des Schwefeldioxids im Vakuum hinterblieb nach ca. 10 Tagen ein festes weisses Produkt mit einem Schmelzpunkt von 127°C . Auch diese Substanz war nicht umzukristallisieren oder umzufällen. Sie war hygroskopisch. Die quantitative Sulfatbestimmung nach dem B. WURZSCHMITT ⁴⁰⁾ Aufschluss ergab 38,5 % SO_3 (wasserunlöslich). Wasserlösliches Schwefeltrioxid war nur in Spuren nachzuweisen. Der theoretische Wert für die Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure liegt bei 39,02 % SO_3 .

Ergebnis:

Die Diphenylphosphorsäure setzt sich mit zwei Mol Schwefeltrioxid unter Bildung einer festen Substanz vom Schmelzpunkt 127°C um. (Vermutlich Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure)

Versuch 48

Zweck: Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid in Schwefeldioxid (Molverhältnis 1 : 3).

Durchführung:

2,4 g (30 mMol) Schwefeltrioxid wurden mit 2,5 g (10 mMol) Diphenylphosphorsäure in Schwefeldioxid analog Versuch 46 umgesetzt. Im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur hinterblieb nach 10 Tagen ein gelbes, zähes Produkt, das an der Luft nicht rauchte und viel wasserlösliches Sulfat enthielt. Das Sulfat wurde nicht quantitativ bestimmt (siehe Versuch 50). Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit 40 %-iger Natronlauge genau neutralisiert. Nahe dem Neutralpunkt pufferte sie. Das Was-

ser wurde an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und das Natriumsalz durch viermalige Zugabe von absolutem Methanol und Abdampfen des Alkohols getrocknet. Aus Vorversuchen wurde Methanol als bestes Lösungsmittel für das Natriumsalz ermittelt, das im Soxhlett extrahiert wurde. Eventuell vorhandenes Natriumsulfat löste sich nicht in Methanol und war deshalb nur in Spuren nachweisbar. Das Methanol wurde abgezogen und im Rückstand (Natriumsalz) Phosphat nach CARIUS ⁵⁴⁾ und Sulfat nach B.WURZ-SCHMITT ⁴⁰⁾ bestimmt. Man erhielt folgende Werte:

33,6 % SO₃ ; 19,55 % PO₄[≡] ; 30,2 % C ; 1,79 % H

Die theoretischen Werte für das Trinatriumsalz der Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure liegen bei

33,62 % SO₃ ; 19,94 % PO₄[≡] ; 30,26 % C und 1,69 % H

Ergebnis:

Die Diphenylphosphorsäure setzt sich unter Bildung von Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure um.

IX. Untersuchung des Verhaltens von Diphenylphosphorsäure gegenüber Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel

Versuch 49

Zweck: Umsetzung der Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1 : 3.

Durchführung:

2,5 g (10 mmol) Diphenylphosphorsäure wurden in einem Kolben vorgelegt und auf -10°C gekühlt. Vorsichtig wurden hierauf 2,4 g (30 mmol) Schwefeltrioxid so aufdestilliert, daß das Schwefeltrioxid nicht fest wurde, die Umsetzung aber auch nicht zu heftig vor sich ging. Es bildete sich ein etwas dunkler gefärbtes, sonst aber gleiches Produkt wie bei Versuch 5. Am Kolben haftende geringe Reste von Schwefeltrioxid wurden durch leichtes Erwärmen des verschlossenen Kolbens in einem Wasserbad verflüssigt und zur Umsetzung gebracht. Nach etwa drei Stunden bildeten sich beim Öffnen des Kolbens keine Nebel mehr, was bedeutete, daß kein freies Schwefeltrioxid mehr vorhanden war. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Luft- und Feuchtig-

keitsausschluss stehen gelassen und dann eine Probe zur Bestimmung von löslichem Sulfat entnommen. Die Auswertung der Analyse ergab

15,8 % SO₃ (wasserlöslich)

Der theoretische Wert für Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt liegt bei

16,33 % SO₃ (wasserlöslich)

Die Darstellung des Natriumsalzes des erhaltenen Produktes erfolgte analog Versuch 48. Die quantitative Bestimmung von Phosphat ⁵⁴⁾ und Sulfat ⁴⁰⁾ ergab folgende Werte:

31,6 % SO₃ (wasserunlöslich) 19,0 % PO₄[≡]

Diese Werte deuten auf ein Molverhältnis Phosphat : Schwefeltrioxid = 1 : 1,97.

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von drei Mol Schwefeltrioxid mit einem Mol Diphenylphosphorsäure bildet sich das Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt.

Versuch 50

Zweck: Untersuchung des Reaktionsablaufes.

Durchführung:

2,5 g (10 mMol) Diphenylphosphorsäure wurden gemäß Versuch 49 mit 1,6 g (20 mMol) Schwefeltrioxid umgesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen und wasserlösliches Sulfat bestimmt. Man erhielt folgende Werte:

Zeit (in Stunden)	%-Gehalt an SO ₃
0	39,0
1	14,1
24	6,5
48	6,2
72	5,8
96	5,2

Diese Werte ergaben das auf Seite 33 abgebildete Diagram (Abb.2).

Ergebnis:

Die Umsetzung von Diphenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid ist eine Zeitreaktion.

X. Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte mit Hilfe der Potentiometrie

Versuch 51

Zweck: Überprüfung der Anwendbarkeit der potentiometrischen Titration zur Bestimmung von Phosphorsäure und Schwefelsäure nebeneinander.

Durchführung:

9,8 g kristalline Phosphorsäure wurden in kohlendioxidfreiem, destilliertem Wasser gelöst und im Meßkolben auf 1 Liter aufgefüllt (Lösung A). Ebenso wurden 4,9 g konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt (Lösung B). 20 ml der Lösung A wurden mit n/10 Natronlauge nach dem potentiometrischen Verfahren titriert (Versuch 51a). Mit der Lösung B wurde in gleicher Weise eine Probetitration durchgeführt (Versuch 51 b). Schließlich wurde noch eine Mischung aus 10 ml der Lösung A und 10 ml der Lösung B potentiometrisch titriert (Versuch 51 c).

Die Titrationen lieferten folgende Werte:

Versuch 51 a

n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung	n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung
0,0	1,40	25,0	6,62
10,0	1,85	28,0	6,71
15,0	2,38	32,0	6,98
17,0	2,48	36,0	7,10
18,0	2,51	38,0	7,31
19,0	2,80	39,0	7,86
19,5	3,49	40,0	10,60
20,0	5,10	41,0	11,20
21,0	6,22		

Versuch 51 b

n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung	n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung
0,0	1,30	19,5	4,11
10,0	1,42	19,7	8,72
15,0	1,53	21,0	10,20
18,0	1,72	22,0	10,42
19,0	2,20		

Versuch 51 c

n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung	n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung
10,0	1,92	23,0	6,80
13,0	2,15	25,0	7,19
18,0	2,72	27,0	7,62
19,0	3,31	29,0	8,51
20,0	5,50	30,0	10,40
21,0	6,49	31,0	11,20

Der Titrationsverlauf der Versuche 51a (K_1), 51b (K_2), 51c (K_3) ist in Abb. 5 dargestellt. Die Äquivalenzpunkte liegen bei Versuch 51a bei 19,8 ml bzw. 39,6 ml, bei Versuch 51b bei 19,55 ml und bei Versuch 51c bei 19,68 ml bzw. 29,58 ml n/10 NaOH

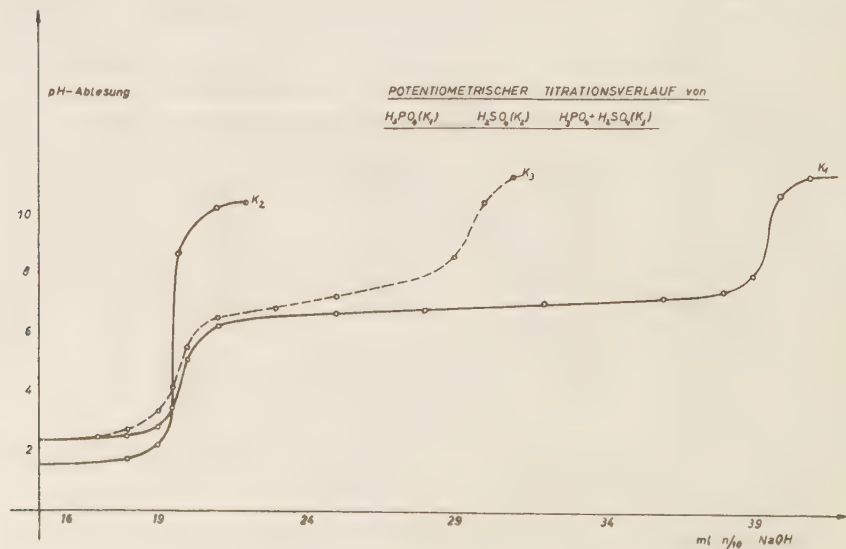


Abb. 5

Die Auswertung der Titrationsen (auf Seite 34 beschrieben) ergab folgende Zahlen:

Gefunden:

194,1 mg H_3PO_4 ; 95,9 mg H_2SO_4 ; 97,1 mg H_3PO_4 ; 47,9 mg H_2SO_4

Berechnet:

194,0 mg H_3PO_4 ; 96,0 mg H_2SO_4 ; 97,0 mg H_3PO_4 ; 48,0 mg H_2SO_4

Ergebnis:

Die Phosphorsäure ist neben Schwefelsäure potentiometrisch titrierbar.

Versuch 52

Zweck: Überprüfung der Anwendbarkeit der potentiometrischen Titration zur Bestimmung von Monophenylphosphorsäure neben Schwefelsäure.

Durchführung:

1,8177 g der dargestellten Monophenylphosphorsäure wurden in kohlendioxidfreiem, destilliertem Wasser gelöst und in einem 1 l Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. 20 ml der Lösung wurden mit n/10 Natronlauge titriert und zwar mit potentiometrischer Anzeige der p_H -Werte. Um die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens festzustellen, wurden anschließend 100 ml der bereiteten Lösung auf die gleiche Weise titriert (Versuch 52 a u. b). Abgemessene Mengen von der bereiteten Monophenylphosphorsäure-Lösung und Schwefelsäure bekannten Gehalts wurden in ein Becherglas gegeben und potentiometrisch titriert. Es wurden folgende Lösungen hergestellt: (Versuch 52c)

Lösung A = 50 ml Monophenylphosphorsäure + 20 ml Schwefelsäure
Lösung B = 50 ml " + 40 ml "

Die Titrationsen lieferten folgende Werte:

Versuch 52 a

n/10 NaOH ml	p_H -Ab- lösung	n/10 NaOH ml	p_H -Ab- lösung
0,0	1,87	3,8	6,5
2,0	3,25	4,0	6,9
2,1	4,23	4,1	7,2
2,2	4,55	4,2	9,3
2,4	5,08	4,4	10,05
2,9	5,6	4,8	11,05

Versuch 52 b

n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung	n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung	n/10 NaOH ml	p _H -Ab- lösung
0,0	1,65	10,4	3,9	19,0	6,57
3,0	1,82	10,5	4,06	20,0	7,05
6,0	2,07	10,6	4,22	20,5	8,0
8,0	2,35	10,8	4,4	20,6	8,75
9,0	2,36	10,9	4,5	20,7	9,6
9,5	2,82	11,7	4,92	20,8	9,9
10,0	3,32	13,0	5,3	21,0	10,3
10,2	3,57	15,0	5,7	22,0	10,92
10,3	3,75	17,0	6,05	23,0	11,15

Der Titrationsverlauf der Versuche 52a (K_4) und 52b (K_5) ist in Abb. 6 dargestellt.

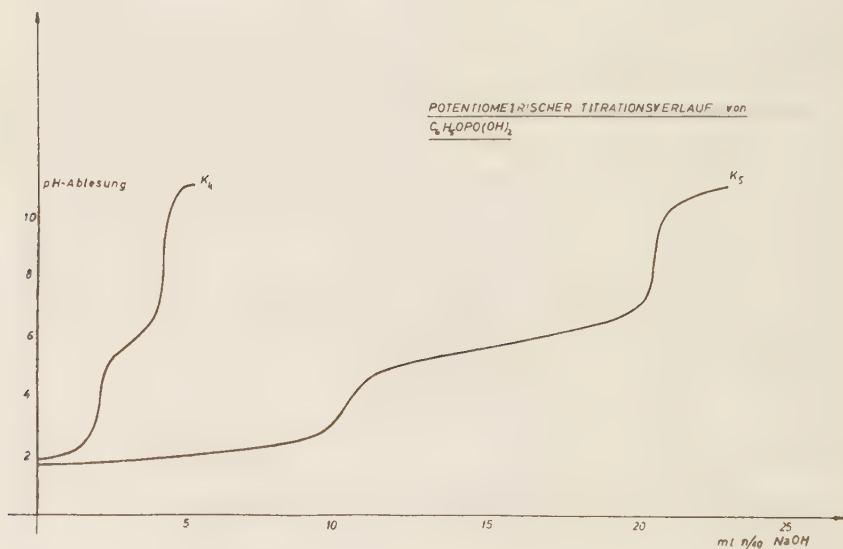


Abb. 6

Versuch 52c

Lösung A		Lösung B	
n/10 NaOH ml	p _H -Able- sung	n/10 NaOH ml	p _H -Able- sung
0,0	1,6	0,0	1,53
5,0	1,8	5,0	1,72
8,0	1,95	10,0	1,85
11,0	2,22	15,0	2,00
13,0	2,58	20,0	2,40
14,0	2,87	22,0	2,65
14,5	3,15	23,0	2,80
14,8	3,48	24,0	3,20
15,0	3,95	24,5	3,60
15,2	4,35	24,7	3,90
15,5	4,80	25,0	4,50
16,0	5,15	25,3	4,87
17,0	5,60	25,5	5,00
18,0	5,92	26,0	5,30
19,0	6,32	27,0	5,65
19,2	6,43	28,0	6,05
19,5	6,62	29,0	6,48
19,8	6,87	29,5	6,85
20,0	7,15	29,8	7,35
20,2	7,78	30,1	9,48
20,22	8,10	30,3	10,05
20,25	8,65	30,7	10,45
20,4	9,65	31,5	10,75
20,7	10,25		
21,0	10,52		
22,0	10,85		

Der Titrationsverlauf des Versuches 52c ist in Abb. 7 dargestellt (K₆) und (K₇). Bei diesen Titrationen sowie bei allen folgenden war der Faktor der verwendeten n/10 Natronlauge = 1,009.

Die Äquivalenzpunkte lagen bei Versuch 52a bei 2,1 ml, bei Versuch 52 b bei 10,42 ml, bei Versuch 52 c bei 15,1 ml bzw. 20,23 ml und bei 24,85 ml bzw. 30,0 ml n/10 Natronlauge.

Die Auswertung der Titrationen (auf Seite 36 beschrieben) ergaben folgende Werte:

Gefunden: $\underline{36,54 \text{ mg } C_6H_5OPO(OH)_2}$; $\underline{181,31 \text{ mg } C_6H_5OPO(OH)_2}$;
 $\underline{90,06 \text{ mg } C_6H_5OPO(OH)_2}$; $\underline{49,29 \text{ mg } H_2SO_4}$;
 $\underline{90,42 \text{ mg } C_6H_5OPO(OH)_2}$; $\underline{97,40 \text{ mg } H_2SO_4}$.

Berechnet: 36,34 mg $C_6H_5OPO(OH)_2$; 181,77 mg $C_6H_5OPO(OH)_2$
 90,88 mg $C_6H_5OPO(OH)_2$; 48,66 mg H_2SO_4 ;
 90,88 mg $C_6H_5OPO(OH)_2$; 97,32 mg H_2SO_4 .

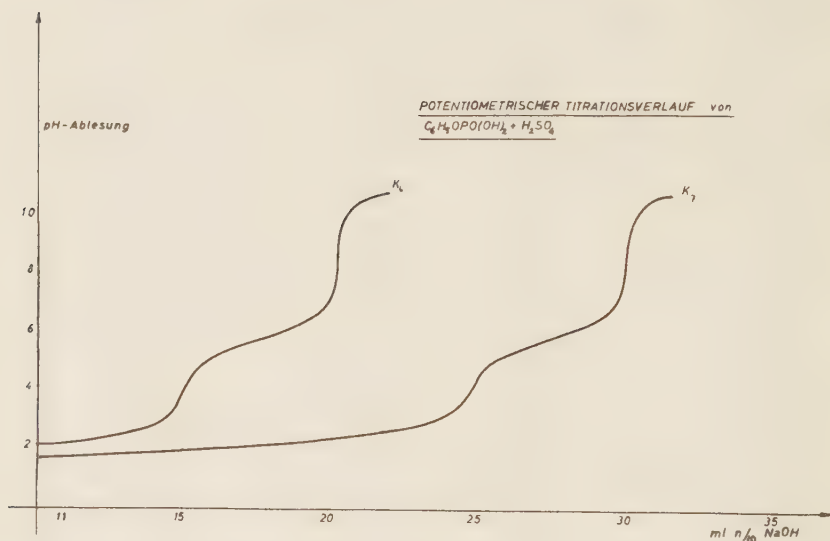


Abb. 7

Ergebnis:

Die Monophenylphosphorsäure ist neben Schwefelsäure potentiometrisch titrierbar.

Versuch 53

Zweck: Überprüfung der Anwendbarkeit der potentiometrischen Titration von Diphenylphosphorsäure neben Schwefelsäure.

Durchführung:

2,4844 g der dargestellten Diphenylphosphorsäure wurden in kohlendioxidfreiem, destilliertem Wasser gelöst und im Meßkolben auf 1 Liter aufgefüllt. 50 ml von dieser Lösung wurden mit n/10 Natronlauge wie in Versuch 52 potentiometrisch titriert. Anschließend wurden 50 ml der bereiteten Diphenylphosphorsäure-Lösung mit 20 ml Schwefelsäure bekannten Gehaltes gemischt und

potentiometrisch titriert. Beide Titrations verliefen in einer Stufe, so daß eine Bestimmung des Diphenylphosphorsäure-Gehaltes neben Schwefelsäure nicht möglich war. Die Diphenylphosphorsäure allein war aber ohne weiteres potentiometrisch titrierbar; die eingesetzte Lösung verbrauchte 4,94 ml n/10 Natronlauge, was 124,61 mg Diphenylphosphorsäure entspricht. Der berechnete Wert liegt bei 124,22 mg Diphenylphosphorsäure.

Ergebnis:

Die Diphenylphosphorsäure ist mit einer zulässigen Fehlergrenze potentiometrisch titrierbar; bei Anwesenheit von Schwefelsäure kann dieses Verfahren nicht angewendet werden.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Zweck der vorliegenden Arbeit war die erstmalige Darstellung gemischter kondensierter Säuren zwischen Schwefelsäure und Phosphorsäure. Voraussetzung dafür war zunächst die Darstellung wasserfreier reiner Orthophosphorsäure, die durch sehr vorsichtige Entwässerung konzentrierter Phosphorsäurelösung unter schonenden Bedingungen in kristalliner Form erhältlich ist. Ätherische Lösungen dieser Säure reagieren mit Schwefeltrioxid unter Bildung der bisher unbekannten, sehr starken Säure $(\text{HSO}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$, wenn die Partner im Verhältnis 1 : 3 eingesetzt werden. Diese Säure fällt als öliges Ätherat aus. Auf dem gleichen Weg lassen sich auch die Säuren $(\text{HSO}_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ und $(\text{HSO}_3\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$, wiederum als ölige Ätherate, isolieren.

Die Ätherate der neuen Säuren sind in Aceton löslich. Aus diesen Lösungen können durch Zusatz von trockenem Ammoniak die entsprechenden Ammoniumsalze ausgefällt werden.

Die Umsetzung lösungsmittelfreier Orthophosphorsäure mit reinem Schwefeltrioxid führt bei gewöhnlicher Temperatur zu öligen Reaktionsgemischen. Zieht man davon im Vakuum das überschüssige Schwefeltrioxid ab, dann bleibt zunächst die Säure $(\text{HSO}_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ in solvutfreier Form zurück. Diese Verbindung spaltet im Vakuum bei höherer Temperatur, allerdings nur sehr langsam, Schwefeltrioxid ab und geht dabei in die Verbindung $(\text{HSO}_3\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$ über.

Orthophosphorige Säure reagiert bei Ausschluss von Lösungsmitteln mit Schwefeltrioxid unterhalb 0°C nicht. Bei höheren Temperaturen wirkt Schwefeltrioxid oxydierend. Es entsteht neben Schwefeldioxid, manchmal auch elementarem Schwefel, Phosphorsäure, die sich beim Vorliegen eines Schwefeltrioxid-Überschusses mit diesem zu den oben beschriebenen Verbindungen vereinigt.

Die Reaktionstemperatur konnte durch Lösen des Schwefeltrioxids in flüssigem Schwefeldioxid herabgesetzt werden, doch trat auch hierbei jeweils Oxydation der phosphorigen Säure zur Phosphorsäure und schließlich Bildung der kondensierten Phosphorschwefelsäuren auf, wie sie oben beschrieben wurden.

Die dargestellten Phosphorsäure-Schwefeltrioxid-Addukte erwiesen sich als gute Sulfonierungsmittel. Benzol, Phenol und Benzoesäure konnten mit guten Ausbeuten sulfoniert werden. Die Untersuchung der sulfonierenden Wirkung ergab, daß $(\text{HO}_3\text{SO})\text{PO}(\text{OH})_2$ ein stärkeres Sulfonierungsmittel als Äther- SO_3 -Addukte ist, dagegen aber ein schwächeres als Chlorschwefelsäure. Die $(\text{HO}_3\text{SO})_2\text{PO}(\text{OH})$ ist sogar ein noch stärkeres Sulfonierungsmittel wie Chlorschwefelsäure.

Die Umsetzung von Monophenylphosphorsäure mit Schwefeltrioxid verlief immer unter Sulfonierung des aromatischen Kerns. Wenn die beiden Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht werden, erhält man Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure, die in der Literatur noch nicht beschrieben war. Bei einem Molverhältnis $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2 : \text{SO}_3 = 1 : 2$ erhält man Monophenylphosphorsäure-Sulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt, das eine ölige zähflüssige Substanz darstellt.

Diphenylphosphorsäure reagiert mit Schwefeltrioxid ebenfalls unter Kernsulfonierung. Man erhält je nach den eingesetzten Molverhältnissen entweder Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure-Schwefeltrioxid-Addukt oder Diphenylphosphorsäure-Disulfonsäure.

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) HOLLEMAN-WIBERG Lehrbuch der anorganischen Chemie (1960) S. 201
- 2) G.O.MÜLLER Praktikum der quantitativen chemischen Analyse (1957) S.343
- 3) G.O.MÜLLER Praktikum der quantitativen chemischen Analyse (1957) S.334
- 4) P.BAUMGARTEN, C.BRANDENBURG Ber. 72, (1939) S. 555
- 5) G.O.MÜLLER Praktikum der quantitativen chemischen Analyse (1957) S.350
- 6) E.MITSCHERLICH Ann.der Physik 31, (1834) S.283
- 7) E.MITSCHERLICH Ann.der Pharmacie 12, (1834) S.308
- 8) A. FREUND Ann. der Chemie und Pharmacie 120, (1861) S. 77
- 9) J.STENHOUSE Ann. der Chemie und Pharmacie 140, (1866) S. 285
- 10) A.MICHAEL, A.ADAIR Ber. 10, (1877) S. 585
- 11) CH.COURTOT, J.BONNET C.r. 182, (1926) S. 856
- 12) A.R.GROB, C.E.ADAMS C. (1922) IV 708, A.P. 1422564 (1920)
- 13) HOUBEN-WEYL Methoden der organischen Chemie, Schwefel-,Selen-,Tellur-Verbindungen IX (1955) S. 461
- 14) L.GATTERMANN Ber. 24, (1891) S. 2121
- 15) L. FIELD Am.Soc. 74, (1952) S. 394
- 16) J. OBERMILLER Ber.40, (1907) S. 3628
- 17) F.OLSEN, J.C.GOLDSTEIN C. (1924) II, 142; Ind. and Engin. Chem. 16, 68
- 18) A.ENGELHARDT, P.LATSCHINOW Z. 1869, 298
- 19) HOUBEN-WEYL Methoden der organischen Chemie, Schwefel-,Selen-,Tellur-Verbindungen IX (1955) S. 439
- 20) P.RUGGLI, E. PEYER Helv. 9, (1926) S. 939
- 21) A. HANTZSCH Ber. 62, (1929) S. 966
- 22) H.OFFERMANN Ann. der Chemie 280, (1894) S. 6
- 23) G.LOCK, G.NOTTES M. 68, (1936) S. 57

- 24) C.M.SUTER, A.W.WESTON
 - 25) P.BAUMGARTEN
 - 26) G. TALSKY
 - 27) G.N. BURCKHARDT
 - 28) HOUBEN-WEYL
 - 29) O.W. WILLCOX
 - 30) P.BAUMGARTEN
 - 31) P.BAUMGARTEN
 - 32) H.Z.LECHER, W.B.HARDY
 - 33) H.Z.LECHER, M.SCALERA,
E.M. HARDY
 - 34) H.Z.LECHER, M.SCALERA,
C.T. LESTER
 - 35) M.BAER
 - 36) C.M.SUTER, P.B.EVANS,
J.M.KIEFER
 - 37) P.NAWIASKY, G.E.SPRENGER
 - 38) HOUBEN-WEYL
 - 39) P.BAUMGARTEN
 - 40) B.WURZSCHMITT
 - 41) G.O.MÜLLER
 - 42) C.NEUBERG, J.W.WAGNER
 - 43) G. BRAUER
 - 44) A.SIMON, G.SCHULZE
 - 45) INORGANIC SYNTHESIS
 - 46) A.SIMON, M.WEIST
 - 47) F.CRAMER
- Am. Soc. 61, (1939) S. 234
Ber. 63, (1930) S. 1330
Dissertation, Univ.München (1959)
Soc. (1930) S. 2387
Methoden der organischen Chemie,
Schwefel-,Selen-,Tellur-Verbin-
dungen IX (1955) S. 349
Am. Chem. J. 32, (1904) S. 446
Ber. 59, (1926) S. 1166
Ber. 60, (1927) S. 1174
Chem.Abstr. 40, (1946) 591;
A.P.2386693 (1945) Am.Cyanamid Co
Chem. Abstr. 40, (1946) 5774;
A.P. 2402647 (1946) Am.Cyanamid Co
Chem.Abstr. 40, (1946) 6264;
A.P.2403226 (1946) Am.Cyanamid Co
A.P. 2533210 (1949) Monsanto
Chemical Co.
Am. Soc. 60, (1938) S. 538
A.P. 2335193 (1939) General Ani-
line Film Corp.
Methoden der organischen Chemie
Schwefel-,Selen-,Tellur-Ver-
bindungen IX (1955) S. 503
Ber. 64, (1931) S. 1503
Chemiker Zeitung 74, (1950) S.356
Praktikum der quantitativen
chemischen Analyse (1957) S.345
Biochem.Zeitschr. 171, (1926)
S. 491
Handbuch der präparativen anor-
ganischen Chemie (1954) S. 418
Z.anorg.allg.Chemie 242, (1939)
S. 322
A 186, Volume I, 101
Z.anorg. allg. Chemie 268,
(1952) S. 323
Angew. Chem. 72, (1960) Nr.7/8
S. 247

L e b e n s l a u f

Name: R O S O P U L O
Vorname Anton
geb. am 10.11.1932
Geburtsort: Istanbul/Türkei

Eltern:
Vater: Rosopulo Perikli, verstorben
Mutter: Öjeni geborene Phillippucci
wohnhaft in München

Schulen: 1939 - 1945 Volksschule in Istanbul
1945 - 1952 Oberschule in Istanbul
1952 Abitur in Istanbul

Universität
Istanbul: 1952 - 1955 Chemiestudium

Universität
München: 1955 - 1961 Chemiestudium
20.7.1956 Diplomvorexamen
18.7.1958 mündlicher Teil der
Hauptdiplomprüfung
1.10.1958 - 12.9.1959
Durchführung der Diplom-
arbeit bei Herrn Priv.Doiz.
Dr. Max Schmidt
12.9.1959 - 18.7.1961
Durchführung der Disser-
tation bei Herrn Priv.Doiz.
Dr. Max Schmidt

48) P.BRIGL, H.MÜLLER

49) K.ASAKAWA

50) J.M.A.HOEFLAKE

51) A.ROSOPULO

52) G.O.MÜLLER

53) G. TALSKY

54) F.EMICH, J. DONAU

Ber. 72, (1939) S. 2121

J.Biochemistry 11, (1930)S.160

Rec.d.Trav.Chim. 36, (1916)S.27

Dipl.Arbeit, Univ.München (1959)

Praktikum der quantitativen

chemischen Analyse (1957)S.307

Dissertation, Univ.München (1959)

M. 30, (1909) S. 753

